



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DIEGO FONSECA BISPO

**EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ULTRASSÔNICO COM K_3PO_4
PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO DE VAGEM DE FEIJÃO**

**EFFECT OF ULTRASONIC PRE-TREATMENT WITH K_3PO_4 FOR
THE PRODUCTION OF BIO-OIL FROM BEAN POD**





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DIEGO FONSECA BISPO

**EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO ULTRASSÔNICO COM K_3PO_4
PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO DE VAGEM DE FEIJÃO**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe, para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas

**EFFECT OF ULTRASONIC PRE-TREATMENT WITH K_3PO_4 FOR
THE PRODUCTION OF BIO-OIL FROM BEAN POD**

*Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
MSc. in Chemistry.*

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

B622e	<p>Bispo, Diego Fonseca</p> <p>Efeito do pré-tratamento ultrassônico com K_3PO_4 para a produção de bio-óleo de vagem de feijão ; orientador Lisiane dos Santos Freitas. - São Cristóvão, 2018. 128 f.; il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2018.</p> <p>1. Biomassa. 2. Ultrassom. 3. Pirólise. 4. Fenóis. I. Freitas, Lisiane dos Santos. II. Título.</p> <p>CDU 546:664.34</p>
-------	--



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Diego Fonseca Bispo apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 27/02/2018.

Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Flaviana Cardoso Damasceno
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos
Departamento de Engenharia Ambiental -UFS

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito do pré-tratamento ultrassônico na obtenção de bio-óleo a partir da pirólise da biomassa de vagem de feijão caupi. A biomassa utilizada foi submetida a diferentes tempos de pré-tratamento (0,5, 1,5, 03, 06, 08 e 12 h) com a adição de K_3PO_4 à 20%. A caracterização da biomassa obteve baixos teores de óleo e proteínas, 0,72% e 8,5% respectivamente, apresentando teor de cinzas para a biomassa *in natura* de 4,38%, sendo os principais componentes inorgânicos os metais alcalinos e alcalinos terrosos (K, Mg, Na, Ca) e fósforo. Para as amostras pré-tratadas o teor de cinzas ficou em torno de 19,5%. Os valores da análise elementar para a biomassa *in natura* foram carbono (42,01%), hidrogênio (5,89%), nitrogênio (1,36%) e oxigênio (37,48%), apresentando valores menores para as biomassas pré-tratadas principalmente devido ao aumento do teor de inorgânicos pela adição do fosfato de potássio. As curvas termogravimétricas das amostras se diferenciaram quanto aos perfis de acordo com o tempo de pré-tratamento ultrassônico, com diminuição da temperatura onde ocorre maior taxa perda de massa em comparação à biomassa *in natura*. As pirólises foram realizadas à 600 °C e fluxo de N_2 de 5 mL min^{-1} , obtendo rendimento de 25,29% em bio-óleo para a biomassa *in natura*, enquanto as amostras submetidas à pré-tratamento apresentaram menor rendimento, entre 21 e 23%. As amostras pré-tratadas apresentaram diminuição no rendimento de biocarvão e aumento do rendimento de biogás em comparação à amostra *in natura*. A partir da análise cromatográfica dos bio-óleos constatou-se que o pré-tratamento ultrassônico associado à K_3PO_4 provocou um aumento considerável no teor de compostos fenólicos, sendo que o melhor tempo de pré-tratamento, 1,5 h, apresentou $81,21\text{ mg g}^{-1}$, contra $48,90\text{ mg g}^{-1}$ de fenólicos no bio-óleo proveniente da biomassa *in natura*.

Palavras-chave: Biomassa; Pré-tratamento; Ultrassom; Pirólise; Compostos fenólicos

ABSTRACT

The aim of the present work was to study the effect of the ultrasonic pretreatment of cowpea bean pod biomass in the bio-oil production by pyrolysis. The biomass was pretreated during 0.5, 1.5, 03, 06, 08 and 12 hours with the addition of 20% (w/w) potassium phosphate. The biomass presented low oil and protein contents, 0.72% and 8.5%, respectively, and ash content of 4.38% for in natura biomass, being alkali and alkaline earth metals (K, Mg, Na, Ca) and phosphorus the main inorganic compounds. For the pretreated samples, the ash content was around 19.5% (w/w). The elemental analysis showed that the in natura biomass contained 42.01% of carbon, 5.89% of hydrogen, 1.36% of nitrogen and 37.48% of oxygen, presenting lower values for the treated biomass mainly due to the increase of inorganic content by the addition of potassium phosphate. The thermogravimetric curves profiles of the samples changed with different ultrasonic pretreatment times, presenting a decrease in temperature, where the highest mass loss rate occurs, compared to in natura biomass. The pyrolysis was carried out at 600 °C and N₂ flow of 5mL min⁻¹, yielding a 25.29% in bio-oil for the in natura biomass, while the samples submitted to pretreatment presented yield between 21 and 23%. The pretreated samples showed a decrease in the biochar yield and an increase in the biogas yield compared to the in natura sample. The chromatographic analysis of the bio-oils, showed that the ultrasonic pretreatment associated with K₃PO₄ caused a considerable increase in the phenolic compounds content, and the best pretreatment time, 1.5 h, showed 81.21 mg g⁻¹, against 48.90 mg g⁻¹ of phenolics in the bio-oil from in natura biomass.

Keywords: Biomass; Ultrasonic Pretreatment; Pyrolysis; Phenolic compounds

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. BIOMASSA.....	9
1.1.1. <i>Estrutura da Biomassa Lignocelulósica</i>	<i>10</i>
1.2. PRÉ-TRATAMENTOS DA BIOMASSA	14
1.2.1. <i>Métodos químicos</i>	<i>15</i>
1.2.2. <i>Métodos biológicos.....</i>	<i>16</i>
1.2.3. <i>Métodos físicos.....</i>	<i>17</i>
1.2.3.1. <i>Irradiação por Ultrassom</i>	<i>17</i>
1.3. FEIJÃO CAUPI.....	19
1.4. PIRÓLISE	21
1.5. PRODUTOS DA PIRÓLISE E SUAS APLICAÇÕES.....	26
1.5.1. <i>Biocarvão.....</i>	<i>26</i>
1.5.2. <i>Biogás</i>	<i>27</i>
1.5.3. <i>Bio-óleo.....</i>	<i>28</i>
1.5.3.1. <i>Pirolise catalítica.....</i>	<i>30</i>
2. OBJETIVOS	34
2.1. OBJETIVO GERAL	34
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES	35
3.2. BIOMASSA UTILIZADA	35
3.3. PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA	36
3.4. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	37
3.4.1. <i>Determinação de umidade</i>	<i>37</i>
3.4.2. <i>Teor de cinzas.....</i>	<i>37</i>
3.4.3. <i>Análise elementar (CHN-O)</i>	<i>38</i>
3.4.4. <i>Teor de proteínas</i>	<i>38</i>
3.4.5. <i>Teor de extraíveis.....</i>	<i>38</i>
3.4.6. <i>Teor de lignina</i>	<i>39</i>
3.4.7. <i>Teor de óleo</i>	<i>41</i>
3.4.8. <i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	<i>42</i>
3.4.9. <i>Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	<i>42</i>
3.4.10. <i>Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX)</i>	<i>42</i>
3.4.11. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>42</i>
3.5. PIRÓLISE DA BIOMASSA	43
3.5.1. <i>Descrição do reator utilizado</i>	<i>43</i>
3.5.2. <i>Pirólise da biomassa.....</i>	<i>44</i>
3.5.3. <i>Coleta do bio-óleo</i>	<i>44</i>
3.6. CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	45
3.6.1. <i>Análise termogravimétrica (TG)</i>	<i>45</i>
3.6.2. <i>Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>45</i>
3.6.3. <i>Cromatografia gasosa / Espectrometria de Massas (GC/MS)</i>	<i>46</i>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	49
4.1.1. <i>Teor de umidade e cinzas.....</i>	<i>49</i>
4.1.2. <i>Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX).....</i>	<i>50</i>
4.1.3. <i>Análise elementar (CHN)</i>	<i>52</i>
4.1.4. <i>Teor de proteínas</i>	<i>53</i>
4.1.5. <i>Teor de extraíveis.....</i>	<i>55</i>

4.1.6.	<i>Teor de lignina</i>	56
4.1.7.	<i>Teor de óleo</i>	58
4.1.8.	<i>Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
4.1.9.	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	60
4.1.10.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	63
4.2.	PIRÓLISE DA VAGEM DE FEIJÃO	66
4.2.1.	<i>Rendimentos da pirólise.....</i>	66
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	68
4.3.1.	<i>Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	68
4.3.2.	<i>Análises termogravimétricas (TG)</i>	70
4.3.3.	<i>Cromatografia gasosa / espectrometria de massas (GC/MS).....</i>	72
5.	CONCLUSÕES	81
6.	REFERÊNCIAS.....	82

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Maria Zélia, e minha vó, Maria Elza, minhas maiores incentivadoras e sem as quais eu nem sequer teria começado essa jornada. Agradeço a toda minha família, tios e tias, primos e primas, que sempre demonstraram mais fé em minha capacidade que eu mesmo.

Agradeço a minha orientadora, Prof.^a. Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas, por ter me aceito como seu aluno, pelo cuidado e dedicação em sua orientação e pela confiança que sempre depositou em mim.

Agradeço a banca examinadora, composta pelo Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr., pelo Prof. Dr. André Luís Dantas Ramos e pela Prof.^a. Dr.^a Flaviana Cardoso Damasceno. Muito obrigado por terem aceitado colaborar para melhoria deste trabalho.

Agradeço à Prof.^a Dr.^a Eliane Midori Sussuchi e ao Prof. Dr. Paulo Cesar de Lima Nogueira, que sempre permitiram o acesso aos seus laboratórios para realização deste trabalho.

Agradeço aos meus queridos amigos Douglas Santos, Cristina Ferraz, Adriana Louise, Raimundo Alves, Carol Leite, João Garrido e tantos outros que faltaria papel para escrever. Muito obrigado pelo apoio e carinho.

Por último, mas não menos importante, às minhas colegas e amigas de grupo de pesquisa, Roberta Menezes, Solange Cerqueira, Claudia Zubiolo e Carla Bery, além das alunas de Iniciação Científica mais Top's do mundo, Honnara Granja, Antônia Regina e Laryssa Meneguel. Sem a ajuda e o apoio de vocês esse trabalho não saía.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSTFA – Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida

DTG – Termogravimetria derivada

DCM – Diclorometano

EDX – Espectrometria por Energia Dispersiva de raios X

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GC/MS – Cromatografia Gasosa/Espectrômetria de Massas

NREL – National Renewable Energy Laboratory

TG – Análise Termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	– Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos.....	11
Figura 02	– Precusores primários da lignina.....	13
Figura 03	– Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de Lignina.....	14
Figura 04	– Feijão caupi (<i>Vigna unguiculata</i>) e vagem.....	21
Figura 05	– Estrutura interna inerte e estrutura periférica funcionalizada de biocarvão.....	26
Figura 06	– Exemplo de compostos provenientes da decomposição térmica da lignina, celulose e hemicelulose.....	29
Figura 07	– Reações envolvidas na pirólise de biomassa lignocelulósica...	31
Figura 08	– Biomassa durante o pré-tratamento em banho ultrassônico....	36
Figura 09	– Reator e sistema de refrigeração.....	42
Figura 10	– Espectro de Infravermelho (FTIR) das diferentes amostras de biomassa analisadas.....	59
Figura 11	– Curvas termogravimétricas das diferentes amostras de biomassa.....	61
Figura 12	– Microscopias das amostras in natura e após 0,5 h, 1,5 h e 3 h de pré-tratamento.....	64
Figura 13	– Microscopias das amostras após 6 h, 8 h e 12 h de pré- tratamento.....	65
Figura 14	– Espectro de Infravermelho (FTIR) das diferentes amostras de bio-óleo analisadas.....	68
Figura 15	– Curvas termogravimétricas das diferentes amostras de bio- óleo.....	70
Figura 16	– Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos diferentes bio-óleos (1ª região)	73
Figura 17	– Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos diferentes bio-óleos (2ª região)	73
Figura 18	– Teor total dos compostos fenólicos analisados (mg g ⁻¹) em cada amostra de bio-óleo.....	74
Figura 19	– Teor dos alquilfenóis e hidroxifenóis analisados (mg g ⁻¹) nas amostras de bio-óleo.....	76
Figura 20	– Reações de desmetilação e descarboxilação do guaiacol.....	77
Figura 21	– Teores de guaiacol, fenol e o-catecol (mg g ⁻¹) nas amostras de bio-óleo.....	78
Figura 22	– Teor dos ácidos analisados (mg g ⁻¹) presentes nas amostras de bio-óleo.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	Classificação dos processos de pirólise e parâmetros de operação.....	22
Tabela 02	Resultados obtidos com o uso de diferentes catalisadores durante a pirólise.....	33
Tabela 03	Condições de pirólise da vagem de feijão caupi.....	44
Tabela 04	Condições de análise das amostras de bio-óleo por GC/MS.....	47
Tabela 05	Íons monitorados e tempos de retenção dos compostos fenólicos analisados por GC/MS.....	48
Tabela 06	Íons monitorados e tempos de retenção dos ácidos analisados por GC/MS.....	48
Tabela 07	Teores de umidade e cinzas na biomassa de vagem de feijão caupi.....	50
Tabela 08	Teores de cinzas em alguns resíduos agrícolas.....	50
Tabela 09	Principais elementos determinados por EDX nas amostras de biomassa analisadas.....	51
Tabela 10	Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nas amostras de biomassa analisadas.....	53
Tabela 11	Teor de proteínas nas amostras de biomassa analisadas.....	54
Tabela 12	Teor de extraíveis nas amostras de biomassa analisadas.....	55
Tabela 13	Teor de lignina nas amostras de biomassa analisadas.....	57
Tabela 14	Teor de óleo nas amostras de biomassa analisadas.....	58
Tabela 15	Perda de massa por evento para as amostras de biomassa submetidas a Análise Termogravimétrica.....	62
Tabela 16	Rendimentos das pirólises das amostras de biomassa com diferentes tempos de pré-tratamento.....	66
Tabela 17	Perda de massa (%) por faixa de temperatura para cada amostra de bio-óleo analisado.....	71
Tabela 18	Razão entre alquilfenóis e hidroxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo analisadas.....	77

1. INTRODUÇÃO

A biomassa, depois da luz solar, é provavelmente a mais antiga fonte de energia utilizada pelo homem, mas no último século o seu uso foi gradativamente substituído pelo uso dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo, gás, xisto betuminoso e etc.). A partir do século XVIII, com o início da revolução industrial e o advento das máquinas à vapor, o uso de combustíveis fósseis começou a ganhar maior importância, até então a biomassa representava cerca de 85% da fonte de energia mundial [01, 02]. A substituição pelo petróleo e pelo gás natural deve-se principalmente à facilidade de transporte e manejo, além da possibilidade utilização em tecnologias incipientes como motores à combustão interna. O petróleo, em especial, tornou-se matéria-prima para diversos tipos de combustíveis e grande parte dos produtos químicos utilizados pela sociedade, desde materiais de uso menos nobres até a química fina [03], sendo sem sombra de dúvida um dos recursos econômicos e políticos mais importantes desde o século XX [02, 03].

A crescente demanda mundial por energia e químicos derivados do petróleo, aliada à sensação de insegurança diante de uma iminente crise da escassez de petróleo [04] e da problemática ambiental [05], gerou a busca por substitutos viáveis a esta matéria-prima para compostos químicos de interesse comercial [06].

O retorno ao uso de biomassa, sob a forma de biocombustíveis ou matéria-prima para indústria química, assume papel de destaque tanto por sua renovabilidade e sustentabilidade, solucionando problemas como aumento de gases estufa e a dependência aos produtos de origem fóssil, quanto pelo seu potencial energético [07]. O Brasil, como grande produtor agrícola, apresenta enorme disponibilidade de resíduos que podem ser utilizados como matéria-prima. Entre esses resíduos as vagens de feijão caupi, do qual o Brasil encontra-se entre os 5 maiores produtores mundiais [08], destaca-se como uma potencial fonte de biomassa, de fácil aquisição e baixo custo para a indústria química e de energia.

A pirólise, dentre os possíveis processos de conversão, apresenta-se como uma das mais promissoras tecnologias por oferecer produtos de melhor qualidade em comparação a outros processos de conversão termoquímica para biomassa,

sendo o produto líquido gerado, o bio-óleo, de particular importância devido a seu potencial de uso como biocombustível e na produção de químicos [09, 10].

A fim de otimizar os rendimentos do processo de pirólise o uso de pré-tratamentos para redução da recalcitrância da biomassa, tornando-a mais suscetível à decomposição durante a pirólise, bem como o uso de catalisadores, com a finalidade de produzir seletivamente produtos de interesse [11], se apresenta como ferramenta valiosa. Dentre os variados métodos de pré-tratamento disponíveis, o tratamento ultrassônico vem despertando interesse devido à sua capacidade de alterar a estrutura da biomassa, causando a despolimerização e clivagem dos componentes estruturais desta, tornando-a mais suscetível à transformação durante a pirólise [12, 13], além de não gerar resíduos químicos que necessitem de posterior descarte ou reciclagem.

Diante do exposto o presente trabalho se dispôs a estudar o efeito do tratamento ultrassônico sobre a pirólise da biomassa de vagem de feijão caupi, assim como o efeito da adição do fosfato de potássio (K_3PO_4) sobre o rendimento de compostos fenólicos no bio-óleo produzido.

1.1. Biomassa

Do ponto de vista da geração de energia é considerada biomassa a quantidade total de matéria orgânica existente em um ecossistema, sejam resíduos naturais ou resultantes da atividade humana, como resíduos de madeira, de culturas agrícolas, resíduos animais e de exploração pecuária, plantas aquáticas e terrestres e resíduos urbanos e industriais. De forma geral, inclui qualquer material orgânico não-fóssil [14], o qual pode ser composto por diversas classes orgânicas que incluem carboidratos, como celulose e hemicelulose, lignina, proteínas, gorduras e em menor quantidade vitaminas, alcaloides, pigmentos e etc. [15]. À princípio, toda forma de biomassa pode ser utilizada como matéria-prima, entretanto o rendimento e composição do produto obtido está intimamente ligado à composição da matéria-prima [16].

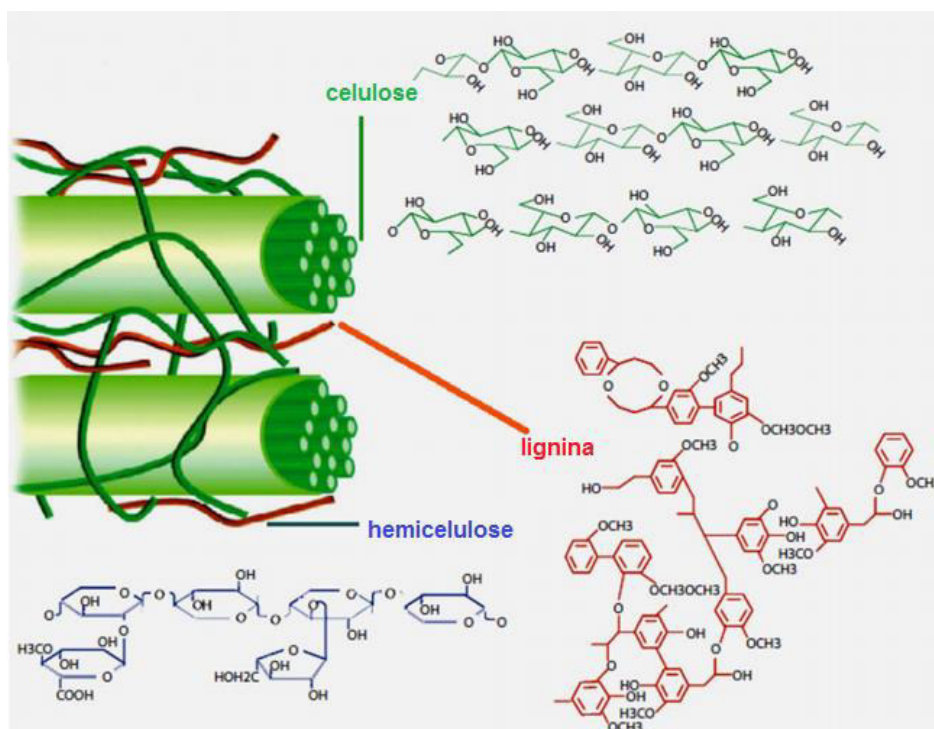
Seja para produção do biogás por biodigestão anaeróbia de resíduos de origem animal [17], do biodiesel a partir de gordura animal [18] ou pela produção de bio-óleos pela conversão da biomassa lignocelulósica, é incontestável o potencial do uso da biomassa como fonte de energia ou matéria-prima para

produtos químicos. A biomassa lignocelulósica é de particular interesse devido sua abundância e seu potencial para geração de energia e produtos de interesse comercial, entretanto devido à sua natureza complexa, a qual abordaremos mais à frente, para sua utilização se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias para desconstruir a parede celular, desagrupando o compósito celulose-hemicelulose-lignina, deixando esses componentes mais acessíveis para uma conversão em produtos de interesse [19].

1.1.1. Estrutura da Biomassa Lignocelulósica

Considera-se a biomassa lignocelulósica como sendo um compósito constituído por fibras de celulose revestidas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina, que a protege do ataque microbiológico e dá rigidez a estrutura, variando as características estruturais de cada tipo de biomassa de acordo com a proporção de cada componente e da forma como se organizam para formação do compósito. A biomassa lignocelulósica tipicamente é constituída de 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose e 10-25% de lignina (Figura 01) [20, 21]. Outros componentes básicos são encontrados, em menores proporções, tais como compostos inorgânicos, óxidos e sais de cálcio, silício, magnésio, potássio, ferro, alumínio, fósforo e sódio, e orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides polifenólicos, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros [22]. A biomassa vegetal pode apresentar uma grande diversidade em sua composição, variando de espécie uma para outra, apresentando diferenças significativas nas proporções de celulose, hemicelulose e lignina ou mesmo diferentes tipos de hemiceluloses e/ou lignina. Essas diferenças na composição também são apresentadas em uma mesma espécie, e estão associadas as condições ambientais durante a fase de desenvolvimento da planta [23].

Figura 01 – Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos. **Fonte:** Alonso *et al.* (2012) [20].

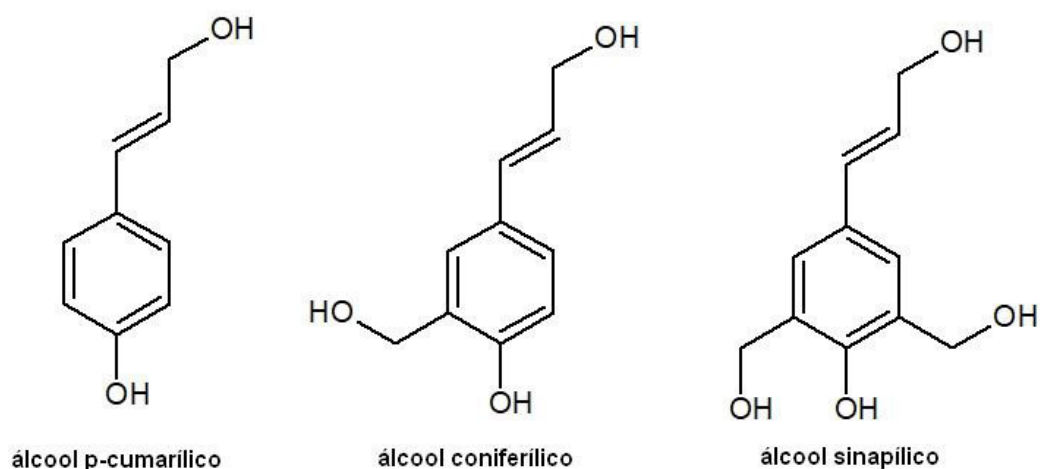


A celulose, principal componente da biomassa lignocelulósica, representando cerca 40% de toda fonte de carbono na biosfera e compoendo de 20 a 99% do tecido vegetal [24], é um polissacarídeo não ramificado formado pela condensação de moléculas de β-D-glicopiranosose, unidas por ligações β-1,4-glicosídicas, podendo ter de 500 a 14.000 monômeros de glicose em sua cadeia. Essas cadeias polissacarídeas lineares se aproximam paralelamente, formando feixes de aproximadamente 36 cadeias contíguas chamadas de fibra elementar, mantendo-se juntas por ligações de hidrogênio. Isso confere considerável grau de cristalinidade e insolubilidade em água à essas estruturas [25]. Essas fibras elementares se unem em agrupamentos, separadas umas das outras por uma camada de hemicelulose que por sua vez são envolvidas em uma matriz de lignina, chamados de microfibrilas, que por sua vez também se agrupam dando origem à parede celular [26]. A celulose nativa pode se apresentar em duas formas, amorfa e cristalina, de acordo com o diferente grau de estabilização por ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, de modo que microfibrilas longas podem apresentar regiões cristalinas e amorfas [27].

A hemicelulose representa um conjunto de polímeros heteropolissacarídeos presente na parede celular vegetal composta pela condensação de diferentes açúcares como pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos hexurônicos e deoxi-hexoses em proporções variadas, o que confere propriedades peculiares a cada tipo de polímero [28]. Diferente da celulose, é um polímero amorfo e ramificado e, devido a essas ramificações, apresenta boa solubilidade em água. São classificadas como hexanas, formadas pela condensação de hexoses, ou pentanas, pela condensação de pentoses, sendo nomeadas a partir do nome da unidade monossacarídea da qual é originada. Deste modo xilana é a hemicelulose formada por unidades de xilose, galactana de galactose, manana de manose. Quando é formada por mais de um monossacarídeo, é denominada primeiramente em função do que estiver em maior quantidade, como arabinogalactana, hemicelulose onde a arabinose encontra-se em menor quantidade que a galactana [26]. O teor de hemicelulose no tecido vegetal, bem como a sua composição, varia de espécie para espécie e a sua principal função é promover a união entre microfibrilas de celulose adjacentes ao se associar a elas através de ligações de hidrogênio [23].

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante nos materiais lignocelulósicos. É encontrada em parte depositada na parede celular e em parte nos tecidos intercelulares, tendo como função principal conferir aos tecidos vegetais proteção contra ataques de microrganismos, resistência mecânica e transporte de nutrientes e água nas plantas vasculares. É um composto polimérico de estrutura tridimensional amorfa e ramificada, originado pela condensação oxidativa das unidades básicas fenilpropanóides, principalmente de três monômeros derivados do álcool 4-hidroxicinâmico que diferem no seu grau de metoxilação, os álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 02). Estas unidades fenilpropanóide, quando incorporadas à estrutura da lignina, são denominadas respectivamente de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) [29], apresentando em sua estrutura diversos grupos alifáticos e anéis aromáticos unidos por meio de ligações do tipo éter ou carbono-carbono [30] e repetidos de forma irregular, o que a torna resistente à hidrólise.

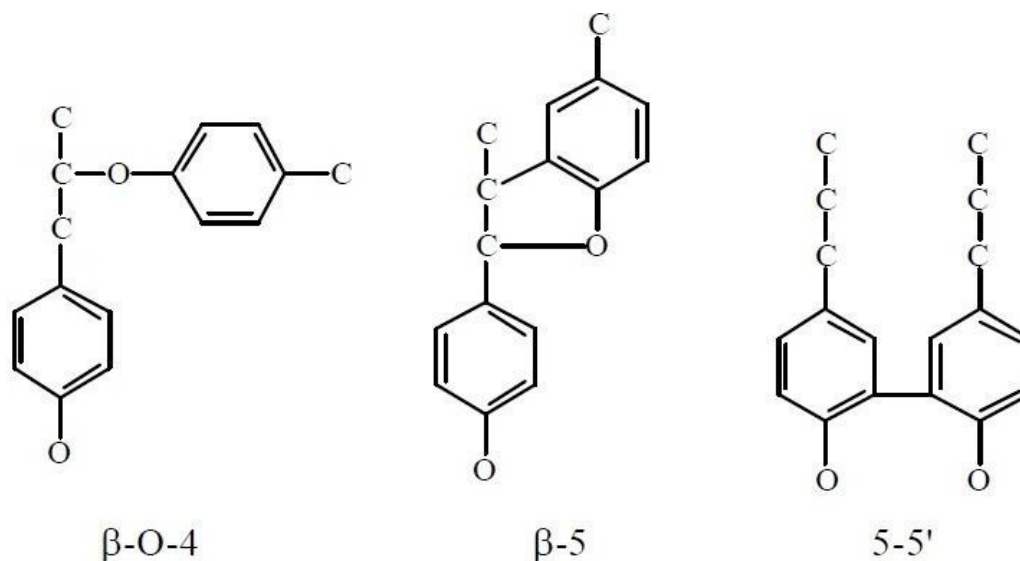
Figura 02 – Precursores primários da lignina. **Fonte:** próprio autor.



A estrutura da lignina é difícil de ser completamente estabelecida pois varia muito de uma espécie vegetal para outra ou mesmo em partes diferentes de um mesmo vegetal, variando as proporções das unidades fenilpropanóides formadoras e os tipos de ligações pelas quais interagem [31]. As ligninas podem ser classificadas de acordo com o teor dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e p-hidroxifenila (H) presente em sua estrutura.

As unidades fenilpropanóides podem estar ligadas por uma série de possíveis sítios ativos para formar a estrutura da lignina, sítios estes que estão tanto na parte alifática, quanto no próprio anel aromático [29]. Usualmente nomeia-se os carbonos da parte alifática da unidade fenilpropanóide, partindo do carbono ligado diretamente ao anel aromático, como α , β e γ , respectivamente. Os carbonos do anel recebem numeração partindo do mesmo carbono ligado à parte alifática [29, 31]. As ligações mais presentes na estrutura são do tipo β -O-4, β -5 e 5,5 (Figura 03) [32, 33].

Figura 03 – Principais tipos de ligações entre as unidades fenilpropanóides presentes na molécula de Lignina. **Fonte:** Santos (2001) [33].



1.2. Pré-tratamentos da biomassa

O pré-tratamento tem por finalidade modificar ou destruir a complexa estrutura da biomassa lignocelulósica, através de alterações em nível macro e microscópicos, a fim de tornar sua estrutura mais acessível, facilitando as reações de transformação que ocorrem durante a pirólise, aumentando a eficiência do processo. Essas alterações incluem a remoção de lignina, diminuição da cristalinidade da celulose e o aumento na área de superfície e porosidade da biomassa [34, 35]. É um passo crítico nos processos de transformação da biomassa uma vez que esta etapa geralmente apresenta um grande consumo de energia, que deve ser avaliado a fim de evitar a inviabilidade econômica do processo.

Esses métodos compreendem processos físicos, químicos e biológicos, além da combinação desses tratamentos [36]. Devido à complexidade e variável composição da biomassa, a escolha do método e das condições ideais de tratamento vão variar de acordo com o tipo de biomassa e produto a ser obtido, uma vez que os diferentes métodos de pré-tratamento afetam de diferentes formas a biomassa lignocelulósica [35].

1.2.1. Métodos químicos

Utiliza-se de produtos químicos com o intuito de alterar as características da biomassa lignocelulósica e compreende processos como a ozonólise [37, 38], hidrólise ácida [39, 40], hidrólise alcalina [41, 42], organosolv [43, 44] ou líquidos iônicos [45, 46].

Em cada tratamento o reagente utilizado interage de forma diferente com a biomassa, atacando geralmente de forma seletiva um ou mais componentes estruturais da mesma, entretanto em quase todos os casos há a necessidade de se recuperar o reagente, o que encarece o processo, além de gerar resíduos potencialmente agressivos ao meio-ambiente [40, 42, 44].

No pré-tratamento ácido, soluções de ácidos orgânicos (acético, fórmico) ou inorgânicos (clorídrico, nítrico, sulfúrico), diluídos e à altas temperaturas [40, 47, 48] ou concentrados e à temperatura baixa [36, 40], são usadas para reagir com a celulose e hemicelulose, hidrolisando as ligações glicosídicas e desfazendo a estrutura cristalina da celulose, fazendo com que esta passe a um estado mais amorfo. A lignina é parcialmente removida pela degradação através de reações de substituição e quebra de ligações acompanhadas por reações de condensação que impedem a sua dissolução [39, 40].

Tan e Wang [49] investigaram a influência do pré-tratamento de lavagem ácida sobre o rendimento da pirólise de casca de arroz e pinho branco, constatando que o rendimento em bio-óleo aumentou acentuadamente enquanto que o rendimento em biocarvão e biogás foi significativamente reduzido. O tipo do ácido utilizado no tratamento também se mostrou fator determinante, apresentando o HCl melhores resultados que o H_2SO_4 e o H_3PO_4 . Os autores consideraram que uma das causas desse aumento no rendimento foi a melhor remoção do potássio presente na biomassa, promovido pelo HCl durante o tratamento.

No pré-tratamento alcalino são utilizados reagentes como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, amônia ou carbonato de sódio com a finalidade de remover a lignina e hemicelulose, tornando a biomassa menos resiliente à processos de conversão em bioprodutos, como a pirólise ou hidrólise enzimática para produção de etanol [41, 50]. Seu maior efeito é a dissolução da hemicelulose e da lignina através da degradação das ligações do

tipo éster (saponificação) entre lignina e hemicelulose, da clivagem de ligações β -O-4 entre as unidades fenilpropanóides, bem como a hidrólise alcalina da hemicelulose em seus monossacarídeos constituintes, além de uma descristalização parcial da celulose [41, 42].

Misson *et al.* [51] investigaram o efeito de diferentes pré-tratamentos alcalinos em cachos de dendê seguido de pirólise catalítica, obtendo rendimentos em fenólicos de até 90%, contra 67% para a amostra não tratada.

Outra técnica bastante utilizada, o processo de organosolv baseia no cozimento da biomassa lignocelulósica na presença de um solvente orgânico volátil, à elevada temperatura e pressão. Esse processo ocasiona a quebra das ligações entre as unidades formadoras de lignina e entre a lignina e hemicelulose, resultando na degradação desses dois componentes em moléculas de menor massa molecular que podem ser dissolvidas pelo líquido, restando a celulose sólida [52, 53]. A fase líquida, rica em lignina e hemicelulose, é então diluída em água acidificada para precipitação da lignina, obtendo-se uma solução aquosa com produtos da hidrólise da hemicelulose como xilose e furfural [44, 53].

Wild *et al.* [54] através de pirólise da lignina de palha de trigo obtida pelo pré-tratamento organosolv com etanol, obtiveram rendimentos entre 30 e 40% em biocarvão e 40 e 60% em bio-óleo. O bio-óleo obtido apresentou 25–40% de compostos fenólicos.

1.2.2. Métodos biológicos

O pré-tratamento biológico se utiliza da capacidade de certos micro-organismos, sejam bactérias ou fungos [55-57], em decompor material lignocelulósico para reduzir a recalcitrância da biomassa. Esse pré-tratamento pode ser realizado com o crescimento do microrganismo diretamente na matéria-prima [56, 57] ou através de extratos enzimáticos produzidos por esses micro-organismos [58-60]. É um método economicamente e ecologicamente mais amigável que os métodos químicos de pré-tratamento uma vez que não são gerados rejeitos a serem tratados, nem são liberados compostos tóxicos para o meio-ambiente. Em contrapartida esse tipo de pré-tratamento apresenta como desvantagem a lentidão, o que limita o seu uso na industrial [61].

Yang *et al.* [62] em estudo do efeito do pré-tratamento biológico do bagaço de milho, indicaram que o pré-tratamento pode otimizar a decomposição térmica, diminuindo a temperatura e aumentando a taxa de decomposição da biomassa, além de diminuir a contaminação por enxofre, tornando a pirólise da biomassa mais eficiente e ambientalmente amigável.

1.2.3. Métodos físicos

Refere-se a métodos que não utilizam produtos químicos ou microrganismos durante os processos de pré-tratamento. Compreende técnicas simples como moagem [63, 64], extrusão [65, 66] e torrefação [67-69], à técnicas mais complexas como explosão de vapor [70, 71] e irradiação por micro-ondas [72, 73] e por ultrassom [74-76]. Nestes processos geralmente não há remoção da lignina e ou da celulose, havendo simplesmente uma modificação de sua morfologia, seja por diminuição do tamanho de partícula ou desorganização da intrincada estrutura da biomassa lignocelulósica, à fim de facilitar a sua transformação pelo processo de pirólise [35, 77].

Shen *et al.* [78], analisando o efeito do tamanho da partícula sobre o rendimento da pirólise rápida, submeteram a biomassa lignocelulósica a moagem em moinho de facas, constatando uma queda do rendimento de bio-óleo com o crescimento do tamanho médio das partículas, o que segundo os autores se deu devido a diminuição das taxas de aquecimento da biomassa com o aumento da dimensão das partículas.

Ganesapillai *et al.* [79] estudaram o efeito do pré-tratamento de irradiação por micro-ondas em misturas de glicerol bruto com caroços de azeitona sobre os rendimentos do produto de pirólise, obtendo um aumento de aproximadamente 6,3% no rendimento de bio-óleo, a 500 °C, em comparação à biomassa não pré-tratada.

1.2.3.1. Irradiação por Ultrassom

O pré-tratamento ultrassônico baseia-se nos efeitos produzidos pela propagação de ondas sonoras de frequências superiores à faixa audível pelos humanos, em torno de 16 kHz, em um solvente, geralmente água, contendo a biomassa em suspensão [74]. Ao se propagar no meio líquido as ondas sonoras

geram alternadamente regiões de alta pressão, onde as moléculas do líquido são comprimidas, e baixa pressão, onde essas moléculas são afastadas aumentando o espaço intermolecular. Essas etapas são chamadas zonas de compressão e rarefação [80]. Se durante a fase de rarefação moléculas adjacentes são afastadas a ponto de a distância entre as moléculas exceder a distância crítica necessária para manter a integridade do líquido, ocorrerá a formação de bolhas de cavitação [81]. A cada ciclo de compressão e rarefação essas bolhas se contraem e expandem até, dependendo da intensidade sonora aplicada, colapsar violentamente, resultando em temperaturas de até 5000 K e pressões de 1000 atm [81, 82]. Esses colapsos são considerados como a principal fonte dos efeitos da irradiação ultrassônica. Os efeitos sonoquímicos, formação de radicais pela decomposição das moléculas do solvente no interior das bolhas cavitacionais, e os efeitos mecâno-acústicos, que são efeitos físicos causados pela agitação das moléculas do solvente devido ao colapso das bolhas, ocasionam a erosão e fragmentação das partículas de biomassa em suspensão, além de aumentar a transferência de massa [83].

Ao serem submetidos ao tratamento ultrassônico, os componentes estruturais da biomassa passam por um processo de degradação devido à ação do campo acústico variante, pois apresentam menor probabilidade de se moverem acompanhando o movimento do solvente. Diferentes regiões se movendo com velocidades diferentes, acarretam na quebra das ligações lignina-hemicelulose, bem como clivagens homolíticas das ligações β -O-4 e α -O-4 entre as unidades formadoras da estrutura macromolecular da lignina [74]. Também podem ocorrer a ruptura das ligações C-H pela colisão com moléculas do solvente. Nos pontos onde as ligações se rompem formam-se macrorradicais, que assim como os radicais provenientes da homólise da água, estimulam a despolimerização do material lignocelulósico [84]. No entanto, tempos muito longos de tratamento acarretam em baixa eficiência na deslignificação devido a ocorrência de reações de condensação da lignina [74, 75].

Karnjanakom *et al.* [12] investigaram o efeito na pirólise catalítica *in situ* de biomassa de cedro após pré-tratamento ultrassônico. O pré-tratamento foi realizado em banho ultrassônico operado em frequência de 40 kHz e potência de 150 W por 2 h, utilizando uma razão de 2 g de biomassa para 50 mL de água destilada. A pirólise foi catalisada utilizando Cu, Fe e Zn impregnados em Al_2O_3 ,

obtendo aumento no rendimento de bio-óleo em até 10% em massa após o pré-tratamento ultrassônico. O uso do catalisador promoveu a melhoria do perfil do bio-óleo através da conversão de compostos oxigenados em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

Cherpozat *et al.* [13] investigaram o efeito do pré-tratamento ultrassônico sobre o rendimento em bio-óleo na pirólise de madeira (coníferas). Foram analisadas diferentes condições de frequência (40, 68 e 170 kHz), potência (125, 250, 500 e 1000 W) e duração (0,5 h, 1 h e 1,5 h), utilizando água como solvente. A melhor condição de tratamento encontrada foi a combinação de 0,5 h à 170 kHz e 1,5 h à 40 kHz, com uma potência de 1000 W, obtendo 12% de aumento no rendimento de bio-óleo em comparação com a biomassa não tratada.

Zhang *et al.* [85] avaliaram o efeito da concentração de diferentes fosfatos de potássio associado ao tratamento ultrassônico na produção seletiva de compostos fenólicos através de pirólise rápida da biomassa de álamo. O potássio, assim como outros metais alcalinos e alcalino-terrosos, apresenta efeito catalítico durante a pirólise, agindo sobre os compostos oxigenados, degradando-os e favorecendo a formação de compostos fenólicos [85, 86]. Foram avaliados três fosfatos de potássio diferentes (K_3PO_4 , K_2HPO_4 e KH_2PO_4), em 6 proporções diferentes, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em relação à biomassa, sendo submetido a 12 h de sonicação para impregnação do sal na biomassa. A melhor condição encontrada pelos autores foi utilizando K_3PO_4 à 50%, obtendo aumento do teor de fenólicos no bio-óleo de 25% para 69% para a biomassa pré-tratada.

1.3. Feijão caupi

O feijão caupi, também conhecido como feijão de corda, feijão macassar ou feijão fradinho, é uma leguminosa (Fabaceae), gênero *Vigna* e espécie *Vigna unguiculata* (L.) Walp (Figura 04). De origem africana, onde a produção e comércio ainda hoje é muito intenso, a sua cultura foi introduzida no Brasil, no estado da Bahia, na segunda metade do século XVI pelos colonizadores portugueses, a partir de onde foi disseminado por todo o país, concentrando-se principalmente nas regiões Nordeste e Norte [87, 88].

O feijão caupi apresenta importante papel na alimentação das populações de baixa renda do Nordeste brasileiro, apresentando constituição rica em

proteínas (23%-25% em média, apresentando todos os aminoácidos essenciais), carboidratos (62%), vitaminas e minerais. Possui grande teor de fibras e baixa quantidade de gordura, além de não conter colesterol [89]. Aliado a esse elevado teor nutricional apresenta ciclo curto, baixa exigência hídrica e rusticidade para se desenvolver em solos de baixa fertilidade, atua como fixador de nitrogênio no solo por meio da simbiose com bactérias do gênero *Rhizobium*, contribuindo para a melhoria do mesmo [88, 89]. O feijão caupi ainda apresenta aplicação como forragem verde, feno, ensilagem e farinha para alimentação animal.

Atualmente o continente africano é responsável por cerca de 95% da produção mundial de feijão caupi, sendo os cinco maiores produtores, segundo a FAO (2015), Nigéria (2,1 milhões de toneladas), Níger (1,6 milhões de toneladas), Burkina Faso (571 mil toneladas), Tanzânia (191 mil toneladas) e Mianmar (115 mil toneladas) [90]. No Brasil, diferente de outros países, os dados sobre a produção do feijão caupi são publicados de forma conjunta com o feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.), o que impossibilita a publicação de estatísticas oficiais sobre a participação de cada uma das espécies na produção total de feijão do país. Entretanto, segundo estimativas não oficiais da Embrapa a produção em 2014 de feijão caupi no Brasil foi de 482.665 toneladas, ficando assim em quarto lugar, atrás de Burkina Faso (571 mil toneladas) [08].

Segundo Neto e Bartels [91] a produção, em massa seca, de grãos de feijão caupi pode atingir 2229,3 kg ha⁻¹, representando entre 24,5 e 26,2% do total da colheita, sendo o remanescente (73,8 - 75,5%) composto por caules, folhas, vagens e flores, sendo aproximadamente 6% (449 kg ha⁻¹) composto por vagens.

Os destinos mais comuns deste resíduo são a sua adição ao solo pela necessidade de devolver os nutrientes recolhidos durante o crescimento da planta, a produção de forragem para alimentação animal ou na produção de energia através da queima direta. [91, 92].

Figura 04 – Feijão caupi (*Vigna unguiculata*) e vagem. **Fonte:** <http://dacadeirinhadearruar.blogspot.com.br/2013/10/brejo-santo.html>



1.4. Pirólise

O termo pirólise vem do grego "pyrólýsis" e significa decomposição pelo calor, ou seja, a degradação térmica de um material pela quebra da sua estrutura molecular à altas temperaturas resultando em moléculas com menor massa molecular que as de origem [93]. Duas das aplicações principais dessa técnica são a pirólise analítica, onde os produtos gerados na pirólise são analisados através de técnicas como GC/MS, GCxGC ou FTIR e relacionadas a amostra original para encontrar a composição desta [94, 16], e a pirólise de biomassa visando obtenção de bioprodutos. Neste sentido, pode-se definir a pirólise como sendo a decomposição térmica da matéria orgânica em uma atmosfera ausente de oxigênio a fim de produzir compostos com menor massa molecular. A diferença entre combustão e pirólise consiste exatamente na retirada do oxigênio do meio reacional, o que evita que esses compostos voláteis gerados sejam consumidos, podendo ser recuperados posteriormente [95, 96].

Os produtos obtidos a partir da pirólise podem ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima para produtos químicos de alto valor comercial, apresentando-se sob a forma de um sistema trifásico (sólido-líquido-gás) composto pelo biocarvão, bio-óleo e gases não condensáveis em diferentes razões, determinadas pelas condições nas quais se realiza o processo, como

temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, composição da biomassa, tipo de reator utilizado entre outros parâmetros [97].

O processo de pirólise pode ser classificado, de acordo com as condições operacionais nas quais se desenvolve, em carbonização, pirólise lenta ou convencional, pirólise rápida e pirólise flash [98, 99, 100], conforme mostrado na tabela 01.

Tabela 01: Classificação dos processos de pirólise e parâmetros típicos de operação [98, 99, 100].

Tipo de processo	Temperatura de operação	Taxa de aquecimento	Tempo de residência
Carbonização	~ 400 °C	Muito baixa	Horas - dias
Pirólise lenta	500-700 °C	0,1–1 °C min ⁻¹	5-30 min
Pirólise Rápida	570-980 °C	10–200 °C min ⁻¹	0,5-5 s
Pirólise Flash	800-1000 °C	>1000 °C min ⁻¹	< 1 s

A carbonização é um método clássico de conversão de biomassa para produção de energia, utilizada há séculos pelo homem visando a obtenção prioritária do biocarvão. Se processa a temperaturas relativamente baixas (em média 400 °C) e altos tempos de residência que variam de horas a dias. Devido aos baixos rendimentos em óleo e gás, foi sendo abandonada com o surgimento de novas tecnologias como a pirólise rápida, que gera bio-óleo com melhor rendimento e qualidade. Entretanto ainda representa importância industrial para produção de combustível sólido a partir de biomassa devido a facilidade e baixos custos de operação [101, 102].

A pirólise lenta, também chamada de pirólise intermediária [98, 103] utiliza temperaturas mais elevadas, em média 500 °C até 700 °C [99, 100], com taxas de aquecimento baixas e tempo de residência entre 5-30 min. Com tempo de residência mais curto que o da carbonização, rendimentos em bio-óleo em torno de 50%, dependendo da biomassa utilizada, e a possibilidade, assim como na carbonização, do uso da biomassa em partículas de dimensões maiores, como pellets e lascas, o que é impossível na pirólise rápida, a pirólise intermediária torna-se boa alternativa de uso em indústrias de médio e pequeno porte [100, 103].

Na pirólise rápida a biomassa particulada é aquecida a temperaturas em torno de 600 °C sob elevadas taxas de aquecimento (10-200 °C/s) e tempo de residência curto (0,5-5 s), o que provoca uma rápida decomposição da biomassa, gerando principalmente bio-óleo, mas também quantidades razoáveis de biocarvão e gás de síntese [98, 104]. A baixa granulometria das partículas de biomassa facilita a transferência de calor e a retirada dos vapores. O curto tempo de residência evita a ocorrência de reações secundárias que diminuem o rendimento de bio-óleo, o que resulta em rendimentos de 50-70% em bio-óleo, dependendo do tipo de biomassa utilizada [99, 101].

Pirólise *Flash* é caracterizada por altíssimas taxas de aquecimento (superior à 1000 °C/s) e temperatura de reação (800-1000 °C), associado a baixos tempos de residência, inferiores a 1s, o que reduz a possibilidade de reações secundárias, obtendo rendimentos de até 75% de bio-óleo [98, 99]. Como limitações quando comparada a pirólise rápida, a pirólise *flash* produz bio-óleos com menor estabilidade térmica, maior corrosividade e a presença de sólidos no bio-óleo [98, 99].

Outra tecnologia que merece destaque é a gaseificação, variação da pirólise realizada a altas temperaturas, entre 750-900 °C, e na presença de uma pequena quantidade de oxigênio, obtendo como produto uma mistura rica em monóxido de carbono, hidrogênio e metano, denominada syngas ou gás de síntese [30, 98, 105, 109]. Esse syngas pode utilizado para produção de calor e eletricidade por sua queima direta ou na síntese de combustíveis via Fischer-Tropsch [30, 98]

As baixas velocidades do processo e temperatura final moderada da carbonização favorece a formação do biocarvão a custo de baixa produção de bio-óleo e gás. Com o aumento da velocidade do processo, ou seja, o aumento da taxa de aquecimento e a diminuição do tempo de residência, a pirólise intermediária apresenta a tendência ao aumento da produção de bio-óleo em detrimento do biocarvão e gás. Aumentando a temperatura e a velocidade do processo na pirólise rápida e pirólise *Flash*, observa-se o mesmo comportamento favorecendo a produção de bio-óleo em detrimento do biocarvão e gás [106, 107].

Pirólise rápida é o principal método para produção de bio-óleo a partir da biomassa lignocelulósica uma vez que apresenta baixos custos de produção e alto rendimento em bio-óleo, em torno de 70% dependendo da matéria-prima

utilizada [108]. O rendimento do processo de pirólise rápida é afetado pela temperatura do processo, características da biomassa (tipo, tamanho da partícula, teor de umidade) e tempo residência de vapor [109]. Onay e Kockar [106] obtiveram rendimento de 68% na pirólise rápida de semente de colza a 550 °C e taxa de aquecimento de 300 °C min⁻¹.

Durante o processo de pirólise os componentes da biomassa estão sujeitos a um grande número de reações que ocorrem em série e em paralelo, incluindo desidratação, despolimerização, isomerização, aromatização, descarboxilação e carbonização. A forma como essas reações ocorrem é influenciada pelas condições que se realiza o processo, como temperatura ou tempo de residência de vapor, e mesmo pela interação entre componentes da biomassa durante a pirólise, inibindo ou favorecendo a formação de certos compostos [101, 110, 111].

Segundo Mohan *et al.* [112] o processo de pirólise se dá através dos seguintes passos:

Transferência de calor entre a fonte e as partículas de biomassa aquece o interior destas, iniciando-se a pirólise primária, onde as ligações químicas na estrutura dos polímeros da biomassa são quebradas resultando na liberação de compostos voláteis e em reações de rearranjo na matriz. Alguns desses voláteis formados são instáveis e o contato com a porção não pirolizada da biomassa sólida promove as chamadas reações secundárias. Essas reações são autocatalíticas, ocorrendo simultaneamente a pirólise primária e competindo com esta, transformando o material volátil em gases ou em carvão pirolítico [110,112].

Segundo Collard [110] a pirólise primária se dá geralmente através de três vias competitivas: carbonização, despolimerização e fragmentação. Na carbonização a biomassa sofre reações de rearranjo inter e intramolecular que resulta na formação de compostos policíclicos, liberando moléculas de água e compostos de baixa massa molecular. Este mecanismo é favorecido por baixas taxas de aquecimento, ocorrendo em temperaturas entre 200 a 400 °C. A despolimerização é a quebra das ligações entre as unidades formadoras dos polímeros constituintes da biomassa gerando monômeros, dímeros ou trímeros, que são volatilizados e posteriormente recolhidos na fase líquida, diminuindo o grau de polimerização dos constituintes da biomassa. Ocorre a temperaturas entre 250 a 500 °C e é favorecida por altas taxas de aquecimento. Fragmentação consiste no rearranjo de ligações na molécula do monômero, formando gases não

condensáveis e compostos de baixa massa molecular. É favorecida por altas taxas de aquecimento e temperaturas entre 300 a 600 °C [110].

As reações secundárias ocorrem quando os compostos voláteis liberados não são estáveis na temperatura do processo, sofrendo craqueamento, quando ocorre a quebra de ligações químicas e formação de compostos de menor massa molecular, ou reações de recombinação, quando compostos instáveis se ligam a outros, formando compostos de maior massa molecular. Essas reações podem ocorrer na fase de vapor ou entre o vapor e a fase sólida, formando principalmente produtos gasosos e reduzindo o rendimento em bio-óleo [110, 111]. Para evitar ou minimizar a ocorrência destas reações secundárias faz-se de suma importância minimizar o tempo de residência do material volátil no reator, evitando a interação deste com a biomassa sólida, assim como otimizar a transferência de calor de modo que o aquecimento do interior da partícula de biomassa se dê de forma mais eficiente possível [111, 112].

O tipo de reator utilizado também influencia a eficiência do processo de pirólise. Bridgwater [109] lista alguns dos tipos de reatores mais utilizados em pirólise rápida, entre eles o reator de leito fluidizado, reator de leito fixo, reator de leito de jorro, reator de cone rotativo, reator de pirólise a vácuo.

Os reatores de leito fixo são relativamente simples, confiáveis e amplamente estudados [99]. Apresentam taxa de aquecimento relativamente lenta, quando comparado a reatores de leito fluidizado, uma vez que o aquecimento ocorre através de uma fonte de calor externa ao reator. Os voláteis gerados durante o processo são retirados do reator pela sua própria expansão, auxiliada pela injeção de um gás inerte, normalmente nitrogênio, que tem por principal finalidade proporcionar uma atmosfera inerte [99, 108, 113]. Devido às limitações deste tipo de reator, como dificuldade de transferência de calor para a biomassa em taxas de aquecimento apropriadas, sua aplicação é mais adequada em pequena escala [99, 109, 114].

Nos reatores de leito fluidizado as partículas de biomassa são mantidas em semi-suspensão (fluidizadas) pela passagem do gás de arraste com velocidade adequada através desta de modo a mantê-la em estado de fluidização, apresentando algumas variações de acordo com o modelo do reator [99, 109, 114, 115].

Nos reatores de leito fluidizado borbulhante a biomassa triturada (2-6 mm) é inserida em um leito de areia aquecida em estado de fluidização. Esse aquecimento pode ser através das paredes do reator ou pelo aquecimento do gás de fluidização (geralmente nitrogênio) [99, 109, 114, 115]. Ao inserir biomassa particulada no leito fluidizado a intensa agitação do leito proporciona distribuição uniforme da temperatura e o contato íntimo entre as partículas de biomassa e as partículas aquecidas que compõem o leito, aliado à alta taxa de transferência de calor da areia para biomassa (acima de $500 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) proporciona um rápido aquecimento desta às temperaturas do processo [114, 115]. Os produtos voláteis da pirólise são arrastados pelo gás e saem pela parte superior do reator, onde são recuperados [114, 115, 116].

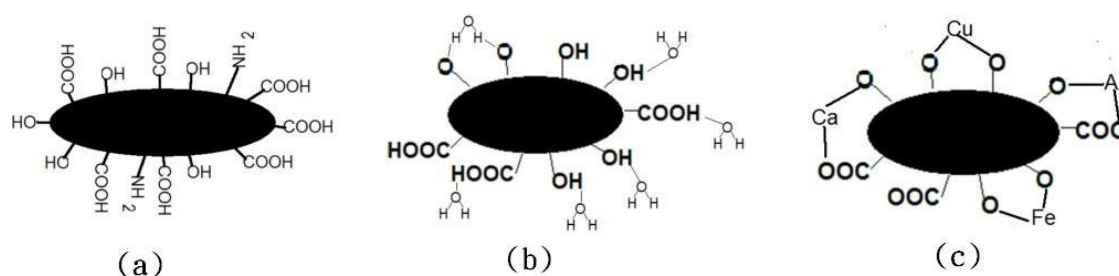
A vazão do gás também é um fator muito importante no processo, uma vez que pressões baixas podem não promover a mistura adequada das partículas, prejudicando a transferência de calor [116].

1.5. Produtos da Pirólise e Suas Aplicações

1.5.1. Biocarvão

O biocarvão ou *biochar* é o produto sólido remanescente da pirólise da biomassa. Sua principal característica é a estrutura interna inerte, semelhante ao grafite, e estrutura superficial funcionalizada com grupos reativos como hidroxilas, carbonilas, amino e carboxilas, o que lhe confere características adsorventes (Figura 05) [117].

Figura 05 – Estrutura interna inerte e estrutura periférica funcionalizada de biocarvão (a); retendo água (b); coordenando íons metálicos (c). **Fonte:** Rezende (2011) [117].



Devido a sua estrutura é muito utilizado como adsorvente para remediação de efluentes, removendo contaminantes orgânicos, como fenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), e inorgânicos, como metais pesados. Também pode ser empregado como matéria-prima para a produção de carbono ativado, fibras de carbono e nano tubos de carbono [118].

Outra aplicação de grande potencial é no melhoramento de solos, uma vez que a degradação lenta do biocarvão aumenta o teor de carbono orgânico, a capacidade de retenção de água e capacidade de troca catiônica, permitindo que os nutrientes sejam retidos para posterior absorção pela vegetação, além de limitar a infiltração de fertilizantes químicos e pesticidas [119].

Geralmente a formação do biocarvão é favorecida por baixas temperaturas de processo e tempos de residência longos, entretanto temperaturas mais altas favorecem o aumento da área superficial do biocarvão, melhorando sua capacidade de adsorção. Além da temperatura, a biomassa de origem e o pré-tratamento ao qual é sujeitada também influenciam na capacidade adsorvente do biocarvão [120].

1.5.2. Biogás

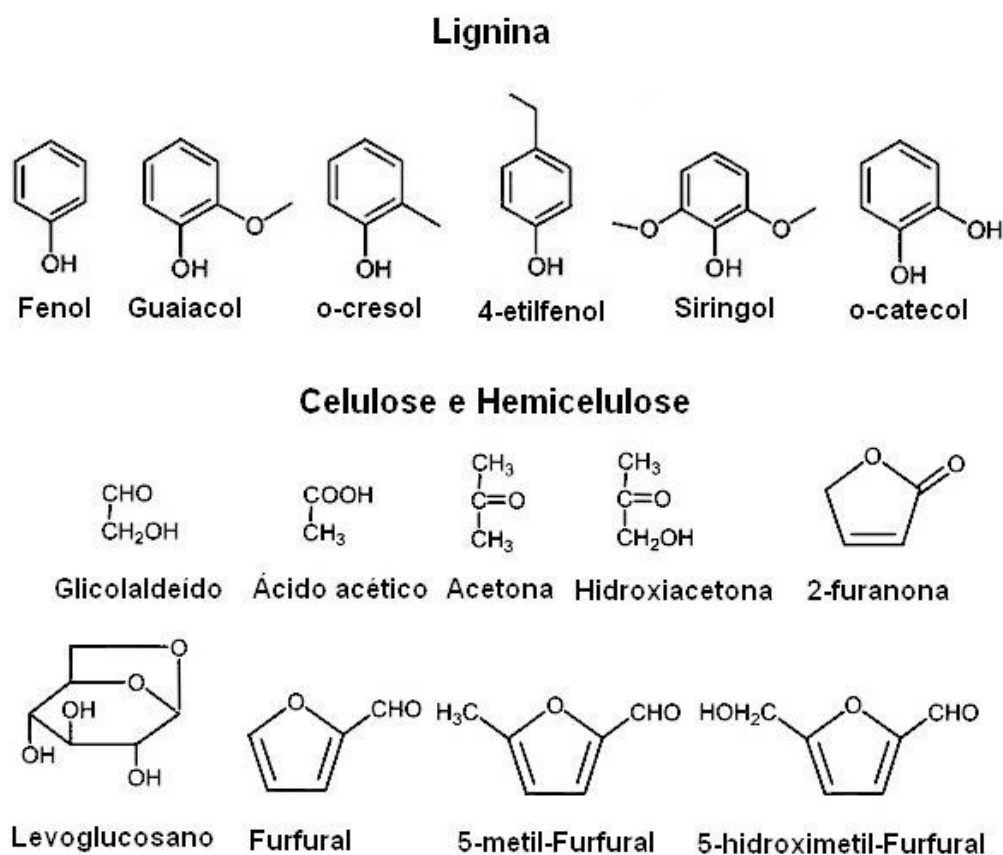
O biogás é a fração gasosa resultante do processo, considerado o segundo produto mais importante da pirolise [121]. Apresenta potencial para ser usado como combustível, além de uma fonte de hidrogênio. Em sua composição apresenta hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos leves (C2-C5), além de outros gases como amônia, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e impurezas voláteis em menores concentrações [122, 123, 124].

As aplicações do biogás incluem utilização direta na produção de calor e energia, só ou associado a carvão, conversão em combustíveis líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch [125], purificação para produção de seus componentes separados (CH_4 , H_2 , CO_2), e em alguns processos é usado para aquecer o gás de arraste ou retornar para o reator pirolítico [101].

1.5.3. Bio-óleo

O bio-óleo, a fração líquida e mais importante dos produtos da pirólise, é um líquido escuro e viscoso resultado da condensação dos vapores gerados durante o processo [126]. Consiste em uma complexa mistura de compostos orgânicos derivados da fragmentação e despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina provenientes da biomassa, contendo ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois, açúcares, fenóis além de hidrocarbonetos e outros compostos insolúveis em água [127] (Figura 06) [127, 128]. Devido a reatividade de compostos oxigenados como álcoois, ésteres e ácidos carboxílicos, a presença destes compostos contribui para a instabilidade do bio-óleo, o que dificulta seu armazenamento.

Figura 06 – Exemplo de compostos provenientes da decomposição térmica da lignina, celulose e hemicelulose. **Fonte:** Adaptado de Zhang *et al.* (2007) [127] e Mamaeva (2016) [128].



O principal constituinte da fração líquida dos produtos da pirólise é a água, representando entre 15-35% em massa [126]. Essa água é proveniente da umidade original da biomassa e das reações de desidratação dos seus constituintes, que ocorrem durante a pirólise e solubiliza compostos polares hidrofílicos como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e aldeídos de baixa massa molecular originários principalmente da decomposição de açúcares [129]. Esse teor de água acarreta em efeitos negativos, como a redução do poder calorífico do bio-óleo e diminuição da taxa de combustão, entretanto também diminui a viscosidade do óleo, o que facilita o seu uso como combustível [130]. A remoção da água, bem como a separação dos demais componentes do óleo, pode ser obtida através de técnicas como extração por solvente, extração por fluido supercrítico e destilação. Entretanto devido aos custos dos métodos de remoção, o desenvolvimento de novas técnicas se faz necessário para tornar a produção do óleo economicamente competitiva [131, 132].

Devido a presença de ácidos carboxílicos, em especial os ácidos acético e fórmico, que representam por volta de 5 e 3% do bio-óleo, respectivamente, o pH do bio-óleo pode chegar a 2, tornando-o corrosivo e catalisando reações que diminuem sua estabilidade [129]. Esses ácidos, assim como outros compostos oxigenados, contribuem para a baixa densidade energética do bio-óleo em comparação aos combustíveis fósseis, assim como a imiscibilidade com estes [130]. O tipo de biomassa utilizada é um dos fatores determinantes para o teor de oxigênio presente no bio-óleo.

Além de água, o bio-óleo pode conter resíduos de biocarvão e material inorgânico oriundo do conteúdo mineral da biomassa. Um alto teor de inorgânicos no bio-óleo acarreta problemas de corrosão e depósitos em equipamentos e tubulações, devido a presença de metais (Ca, K e Na), além de causar a desestabilização no armazenamento [133]. Devido à essas características a utilização do bio-óleo diretamente como combustíveis é pouco viável, necessitando de etapas adicionais para sua melhoria e purificação, além de modificações nos equipamentos que o utilizariam como combustível [130], o que torna o processo dispendioso e demorado, de modo que a aplicação mais nobre é a produção de químicos de interesse [128].

Os compostos fenólicos provenientes das unidades fenilpropanóides formadoras da lignina apresentam potencial para serem utilizados como matéria-

prima para produção de resinas de fenol-formaldeído, como resinas novolak e resole [130], produzindo resinas de alta qualidade ou materiais a base de epóxi ou poliuretano [134]. Além dos compostos fenólicos, é possível obter a partir do bio-óleo outros produtos de interesse para a indústria química, como o glicolaldeído, utilizado na indústria de aromatizantes alimentares, o levoglucosano e a levoglucosenona, que apresentam potencial para a indústria farmacêutica na síntese de antibióticos [130].

Apesar de centenas de compostos identificados no bio-óleo, a dificuldade e alto custo dos processos de isolamento, que normalmente requerem técnicas de separação complexas, ainda faz do bio-óleo uma fonte economicamente pouco viável destes produtos. Desta forma o desenvolvimento de tecnologias de separação com baixo custo e relativamente fáceis é o maior desafio a ser vencido [109]. Uma das formas de separação de compostos de interesse consiste em reagir-los de acordo com seu grupo funcional de modo a separá-los do resto dos componentes não reativos do bio-óleo. Como exemplo, a separação de ácidos carboxílicos e fenóis através da reação do bio-óleo com uma solução de cálcio, formando sais e fenolatos de cálcio [127]. Wang *et al.* [135] propuseram o uso de destilação molecular para o refino do bio-óleo, conseguindo a separação do bio-óleo em três frações: leve, média e pesada, preservando os compostos termicamente instáveis e obtendo rendimento de 85% nas frações leve e média.

1.5.3.1. Pirolise catalítica

Uma alternativa para aumentar a qualidade do bio-óleo, diminuindo os custos e a dificuldade de separação dos compostos é a utilização de catalisadores durante o processo de pirólise, promovendo a remoção de oxigênio e favorecendo a formação de compostos de interesse, melhorando também características do bio-óleo como poder calorífico e a estabilidade química [202]. Neste processo, após a liberação dos produtos voláteis provenientes da decomposição térmica da biomassa, ocorre uma segunda etapa onde, através de reações secundárias catalisadas, os compostos oxigenados presentes como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois e éteres são eliminados, num processo semelhante ao craqueamento catalítico utilizado na indústria do petróleo para fabricação de gasolina, resultando, a depender do processo catalítico

utilizado, em um bio-óleo constituído principalmente por compostos fenólicos e alquilfenóis, produtos de grande interesse comercial [136, 137], ou rico em hidrocarbonetos que podem ser incorporados aos combustíveis habituais como gasolina e diesel [138]. A principal desvantagem da pirólise catalítica é uma redução do rendimento em produto líquido (bio-óleo) e um aumento na produção de biogás, biocarvão, formado pela re-polimerização dos vapores pirolíticos, e água, resultado direto da remoção do oxigênio das funções oxigenadas [139, 203].

A busca por catalisadores adequados para o processo de pirólise é o objeto de estudo de diversos pesquisadores ao redor do mundo. Atualmente os catalisadores mais utilizados são as zeólitas (ZSM-5, HZSM-5, FCC) e os óxidos ou sais metálicos, em especial de metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na, K, Ca, Mg) [141, 139]. Durante o processo de melhoramento os compostos presentes no bio-óleo podem sofrer reações de desidratação, desidrogenação, hidrogenação, hidrocraqueamento, hidrodessoxigenação, descarbonilação, descarboxilação e desidrogenação [138], conforme ilustrado na Figura 07.

Figura 07: Reações envolvidas na pirólise de biomassa lignocelulósica. Fonte: Adaptado de Huber, 2006 [138].

Craqueamento	Descarbonilação
$R_1-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \longrightarrow R_1-CH_3 + CH_2=CH-R_2$	$R_1-C(=O)H \longrightarrow R_1-H + CO$
Descarboxilação	Hidrodessoxigenação
$R_1-C(=O)OH \longrightarrow R_1-H + CO_2$	$R-OH + H_2 \longrightarrow R-H + H_2O$
Hidrocraqueamento	Desidrogenação
$R_1-CH_2-CH_2-R_2 + H_2 \longrightarrow R_1-CH_3 + H_3C-R_2$	$R_1-CH_2-CH_2-R_2 \longrightarrow R_1-CH=CH-R_2 + H_2$
Hidrogenação	Desidratação
$R_1-CH=CH-R_2 + H_2 \longrightarrow R_1-CH_2-CH_2-R_2$	$2 R-OH \longrightarrow R-O-R + H_2O$ $R-CH_2-CH(OH)-R \longrightarrow R-CH=CH-R + H_2O$

A ação catalítica das zeólitas geralmente se deve à presença de sítios ácidos, gerados pela substituição de átomos tetravalentes de silício por átomos

trivalentes de alumínio, gálio ou ferro. Essa substituição ocasiona a formação de cargas negativas sobre o átomo substituinte, que é compensada pela presença de cátions. Quando o cátion compensador é um próton (H^+), a zeólita atua como ácidos Brønsted sólidos [140]. Nestes sítios ácidos ocorrem reações de desidratação de álcoois, gerando olefinas e água, e a posterior conversão dessas olefinas em parafinas, olefinas de cadeias mais longas e em compostos aromáticos, estes últimos em menor proporção [138].

No caso dos óxidos e íons de metais alcalinos e alcalino-terrosos, estes desempenham um papel importante na pirólise catalítica da biomassa, apresentando a capacidade de desidrogenar carboidratos, bem como elevada facilidade de remover hidrogênios em posição alílica (localizado em um átomo de carbono saturado vizinho à uma dupla). Os catalisadores básicos proporcionam também reações de descarboxilação, ocasionando a união de duas moléculas de ácidos carboxílicos para formar uma cetona, diminuindo a acidez do produto final [141]. O hidrogênio removido na etapa de desidrogenação pode participar de posteriores reações de hidrogenação, hidrocraqueamento e hidrodessoxigenação.

Estes catalisadores podem ser adicionados junto à biomassa no reator pirolítico, ocasionando uma melhoria nos produtos da pirólise *in situ* [11]. A Tabela 02 apresenta resultados obtidos com o uso de diferentes catalisadores.

Tabela 02: Resultados obtidos a partir do uso de diferentes catalisadores durante a pirólise.

Catalisador	Condição de pirólise	Biomassa	Efeito do catalisador	Referencia
Trióxido de Boro	Reator de leito fixo à 400 °C fluxo de N ₂ de 550m L min ⁻¹	Fibra de cacho de dendê	promoveu a desoxigenação do bio-óleo, eliminando de 50% a 80% dos grupos hidroxil e metoxil	[142]
Óxido de magnésio à 5, 10, 15, 20%	Reator de leito fixo à 550 °C. fluxo de N ₂ de 200 mL min ⁻¹	Semente de algodão	melhorou da qualidade do óleo pela redução dos compostos oxigenados de 9,56% para 4,90% quebra dos alcanos e alcenos de cadeia longa em cadeias mais curta	[143]
Fosfato de potássio tribásico variando de 0,5 a 50%	Pirolisador analítico acoplado à CG-MS. Temperatura variando de 300 à 600 °C	Álamo	Favoreceu a formação compostos fenólicos (principalmente fenol e 2,6-dimetoxifenol). O rendimento máximo de fenólicos foi alcançado com aproximadamente 7,42% K ₃ PO ₄	[144]
Carbonato de potássio	Reator de leito fixo à 700 °C. fluxo de Ar de 300 mL min ⁻¹	Pinho	Redução significativa de compostos oxigenados e aumento de alcanos e fenóis	[145]
Ni/C	Reator de leito fixo à 350 °C sob fluxo de H ₂	Pubescens	Bio-óleo com alto teor de fenólicos e baixos teores de ácido acético e furfural	[146]

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do pré-tratamento ultrassônico associado com fosfato de potássio tribásico na produção e melhoramento do bio-óleo proveniente do resíduo agroindustrial de vagem de feijão caupi (*Vigna unguiculata*).

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a biomassa de vagem de feijão caupi quanto ao teor de umidade, cinzas, proteínas, composição elementar (CHN) e composição quanto aos componentes estruturais da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina);
- Avaliar o efeito das diferentes condições de pré-tratamento ultrassônico na estrutura da biomassa, bem como sua influência no perfil dos produtos gerados no processo de pirólise;
- Estudar o efeito do uso de fosfato de potássio tribásico (K_3PO_4) como catalisador durante o processo de pirólise, nos rendimentos e composição do bio-óleo obtido;
- Otimizar as condições de pré-tratamento com ultrassom e fosfato de potássio tribásico para a obtenção de bio-óleo enriquecido com compostos fenólicos;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes e soluções

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: Diclorometano, das marcas Tédia (EUA), Vetec (Brasil) ou Synth (Brasil), n-hexano, da marca Tédia (EUA), Fosfato de potássio tribásico, da marca Dinâmica (Brasil), bicarbonato de sódio, da marca Dinâmica (Brasil), piridina, da marca (Pró-Analysi), BSTFA (trimetilsililtrifluoroacetamida), da marca SUPELCO e água destilada. Os gases empregados nas análises cromatográficas e térmicas (H_2 , N_2 e He) foram adquiridos da WHITE MARTINS com pureza superior a 99,99%.

3.2. Biomassa utilizada

A biomassa de vagem de feijão caupi (*Vigna unguiculata*) utilizada no desenvolvimento deste trabalho foi cedida por feirantes do mercado central de Aracaju-SE, sendo proveniente de produtores locais da cidade de Itabaiana-SE. Após a remoção dos grãos, a vagem de feijão caupi foi imediatamente transportada, à temperatura ambiente, ao Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) - Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

As amostras foram triadas manualmente e em seguida lavadas em água corrente para remoção de eventuais resíduos, sendo então secas em estufa de convecção de ar à 60 °C por 24 horas para garantir um teor de umidade inferior a 10 %. Após a secagem a biomassa foi moída em moinho de facas no Laboratório de Pesquisa na Busca de Metabólitos Secundários Bioativos (METABIO) no Departamento de Química da UFS, classificada quanto ao tamanho da partícula (entre 40 e 60 *mesh*) por análise granulométrica e armazenada em frascos lacrados para uso posterior.

3.3. Pré-tratamento da amostra

O tratamento foi realizado em um banho ultrassônico da marca UNIQUE modelo USC-2800A, com frequência ultrassônica de 40 kHz. A potência máxima nominal do equipamento, informada pelo fabricante, é de 154 W, tendo sido ajustada em 100% no desenvolvimento de todos os experimentos deste trabalho. Foi medido aproximadamente 25 g de biomassa, nas quais foram adicionados 5 g de K_3PO_4 dissolvidos 350 mL de água deionizada. A suspensão formada foi mantida em banho ultrassônico e sob agitação mecânica à 500 rpm, e submetida ao tratamento ultrassônico por intervalos de tempo de 0,5 h, 1,5 h, 3 h, 6 h, 8 h e 12 h (Figura 08). Devido ao aumento da temperatura da água do banho causado pela cavitação, o mesmo foi mantido sob circulação, sendo drenado e reabastecido simultaneamente com água, de modo a manter a temperatura do banho à 40 ± 1 °C.

O pré-tratamento foi realizado em quadruplicata para cada intervalo de tempo, sendo realizadas 24 bateladas. Após cada batelada as suspensões de biomassa foram congeladas em ultrafreezer à -80 °C e liofilizadas em um liofilizador de bancada da marca BioSan, modelo L101, até apresentar massa constante, sendo então armazenadas para uso posterior em frascos lacrados contendo saches de sílica.

Figura 08 - Biomassa durante o pré-tratamento em banho ultrassônico. **Fonte:** próprio autor



3.4. Caracterização da biomassa

A caracterização das amostras de biomassa pré-tratadas, bem como da biomassa seca em estufa mas sem pré-tratamento (referida de agora em diante como *in natura*), foi realizada quanto ao teor de umidade, cinzas, composição elementar, teor de proteínas, teor de óleo, análise termogravimétrica, espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX).

3.4.1. Determinação de umidade

O processo de determinação do teor de umidade segue a metodologia do National Renewable Energy Laboratory (NREL) [147]. Foram separadas aproximadamente 2 g da amostra de biomassa em cápsula de porcelana previamente tarada. A biomassa foi levada à estufa à 105 ± 5 °C por 4 horas e então mantida em dessecador até a temperatura ambiente para posterior pesagem. O procedimento foi repetido até obtenção de massa constante. A determinação foi realizada em triplicata e o teor de umidade determinado conforme a equação 1:

$$\text{umidade}\% = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

m_1 = massa da amostra úmida (g);

m_2 = massa da amostra seca (g).

3.4.2. Teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada de acordo com a metodologia do National Renewable Energy Laboratory (NREL) [147]. Foram pesados, em cadinho de porcelana previamente aquecido à 575 °C e resfriado em dessecador até a temperatura ambiente, aproximadamente 2 g de biomassa livre de umidade. A amostra foi então incinerada em mufla à 575 °C por 4 horas, mantidas em dessecador até atingir a temperatura ambiente e pesada, sendo

repetidas as etapas de aquecimento e resfriamento até obtenção de massa constante. O procedimento foi realizado em triplicata e o teor de cinzas foi determinado utilizando a equação 2:

$$\text{cinzas}\% = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

m_1 = massa da amostra (g);

m_2 = massa do cadinho (g);

m_3 = massa do cadinho+cinzas (g);

3.4.3. Análise elementar (CHN-O)

A composição elementar (C, H, N e O) da biomassa foi determinada em um analisador elementar Leco, Modelo CHN628 e os resultados tratados com o Software CHN628 versão 1,30. O equipamento operou com Hélio (99,995%) e Oxigênio (99,99%). O forno foi operado à Temperatura de 950 °C. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N) utilizando massa entre 10 - 200 mg.

3.4.4. Teor de proteínas

O teor de proteínas presente na biomassa de vagem de feijão foi determinado de acordo com a metodologia do National Renewable Energy Laboratory (NREL) [148]. O método baseia-se na determinação do nitrogênio total, através da decomposição da matéria orgânica em analisador elementar. A partir do teor de nitrogênio é calculado o teor de proteína total da amostra empregando-se um fator empírico de 6,25, conforme a equação 3:

$$\text{Proteínas}\% = \text{Nitrogênio}\% \times 6,25 \quad (\text{Equação 3})$$

3.4.5. Teor de extraíveis

O teor de extraíveis presente na biomassa de vagem de feijão foi determinado de acordo com a metodologia do National Renewable Energy Laboratory (NREL) [149]. Aproximadamente 5,0 g de biomassa foi acondicionada

em cartuchos confeccionados com papel filtro qualitativo, depois colocada no extrator Soxhlet com 150 mL de água destilada e deixados em refluxo por 8 h. Ao termino o solvente foi substituído por 150 mL etanol 95%, permanecendo em refluxo por 16 h. Ao termino do refluxo, a biomassa livre de extraíveis foi seca em estufa à 45 °C por 12 h para utilização nas análises posteriores. A remoção do solvente dos extratos foi realizada empregando evaporador rotatório a temperatura de 50 °C. As extrações foram realizadas em triplicata. A equação para calcular o rendimento dos extraíveis está descrita na Equação 4:

$$\text{Ext \%} = \left(\frac{me - mb}{ma} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 4})$$

Ext %= Teor de extraíveis na biomassa;
me = massa do balão com extraíveis (g);
mb = massa do balão vazio (g);
ma = massa da amostra (g).

3.4.6. Teor de lignina

O teor de lignina presente na biomassa de vagem de feijão foi determinado de acordo com a metodologia do National Renewable Energy Laboratory (NREL) [150]. Este procedimento consiste na hidrólise de aproximadamente 0,3 g da biomassa analisada, previamente submetida a extração Soxhlet para remoção de componentes não estruturais e interferentes [149], usando 3 mL de ácido sulfúrico à 72% durante 1 h a 30 °C. O hidrolisado foi então diluído por adição de 84 mL de água destilada e autoclavado a 121 °C durante 1 h. A solução resultante foi filtrada em cadinhos de Gooch com porosidade 4 (de 10 a 16 micras) para separar o filtrado e o resíduo. O resíduo foi utilizado para determinação do teor de lignina insolúvel em ácido enquanto o filtrado foi utilizado para determinar o teor de lignina solúvel em ácido.

A lignina solúvel em ácido no filtrado foi determinada espectrofotometricamente. As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Biospectro, modelo SP-220, utilizando cubeta de quartzo e ácido sulfúrico a 4% como branco. A absorbância das amostras foi

mensurada em 320 nm e o teor de lignina solúvel calculado conforme a Equação 5:

$$LSA \% = \left(\frac{UV_{abs} \times V \times D}{\epsilon \times m \times b} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

LSA % = Teor de lignina solúvel em ácido na biomassa extraída;

UV_{abs} = Absorbância do hidrolisado em 320 nm;

V = Volume final do hidrolisado (86,73 mL);

D = Fator de diluição (1);

ϵ = Absortividade em 320 nm (30 L/g cm);

m = Massa da amostra (g);

b = Caminho óptico (cm).

Os cadinhos contendo o resíduo foram secos a 105 °C durante 4 h e então pesados. A massa do resíduo compreende a lignina insolúvel em ácido e cinzas. Após a pesagem os cadinhos foram calcinados a 575 °C por 6 h para determinação do teor de cinzas no resíduo sólido. O teor de lignina insolúvel foi calculado conforme a Equação 6:

$$LI \% = \left(\frac{(mr - mc) - (mcz - mc)}{m} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

LI % = Teor de lignina insolúvel em ácido na biomassa extraída;

mr = Massa do cadinho com resíduo (g);

mc = Massa do cadinho seco (g);

mcz = Massa do cadinho com cinzas (g);

m = Massa da amostra (g);

O teor de lignina total é dado pela soma dos teores de lignina solúvel e insolúvel em ácido e o teor real de lignina na biomassa (antes da remoção dos extraíveis) é dado pela Equação 7:

$$\text{Lr \%} = (\text{LI\%} + \text{LSA\%}) \times \left(\frac{100 - \text{Ext \%}}{100} \right) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Lr % = Teor de lignina real da amostra de biomassa;

LI % = Teor de lignina insolúvel em ácido na biomassa extraída;

LSA % = Teor de lignina solúvel em ácido na biomassa extraída;

Ext %= Teor de extraíveis na biomassa;

3.4.7. Teor de óleo

O teor de óleo presente na biomassa de vagem de feijão foi determinado pelo método de extração por Soxhlet de acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz para determinação de lipídios [151]. Aproximadamente 5,0 g de biomassa foi acondicionada em cartuchos confeccionados com papel filtro qualitativo, depois colocada no extrator e deixados em refluxo por 8 h. As extrações foram realizadas, em triplicata, com 150 mL de n-hexano 95%. Em seguida foi feita a remoção do solvente empregando evaporador rotatório a temperatura de 40 °C. A equação para calcular o rendimento de óleo está descrita na Equação 10:

$$\text{Teor de óleo \%} = \left(\frac{me - mb}{ma} \right) \times 100\% \quad (\text{Equação 10})$$

me = massa do balão com óleo (g);

mb = massa do balão vazio (g);

ma = massa da amostra (g).

3.4.8. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas empregando foi Simultaneous DTA-TG Apparatus, modelo DTA-50, marca SHIMADZU, com a variação de temperatura de 30 a 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, vazão 100 mL min⁻¹. Para realizar a análise foi utilizado cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

3.4.9. Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho das amostras de biomassa foram realizadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) numa proporção de 1 mg de amostra para 99 mg de KBr, empregando um espectrômetro da marca VARIAN, modelo 640-IR. As análises foram feitas no intervalo de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, 32 scans.

3.4.10. Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX)

As análises por EDX foram feitas em um espectrômetro de energia dispersiva de raio-X da Shimadzu, modelo EDX-720, sob vácuo, tensão do tubo de 15 keV, para elementos de baixa energia (Na à Sc) e 50 keV, para elementos de alta energia (Ti à U) e colimador de 10 mm.

3.4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

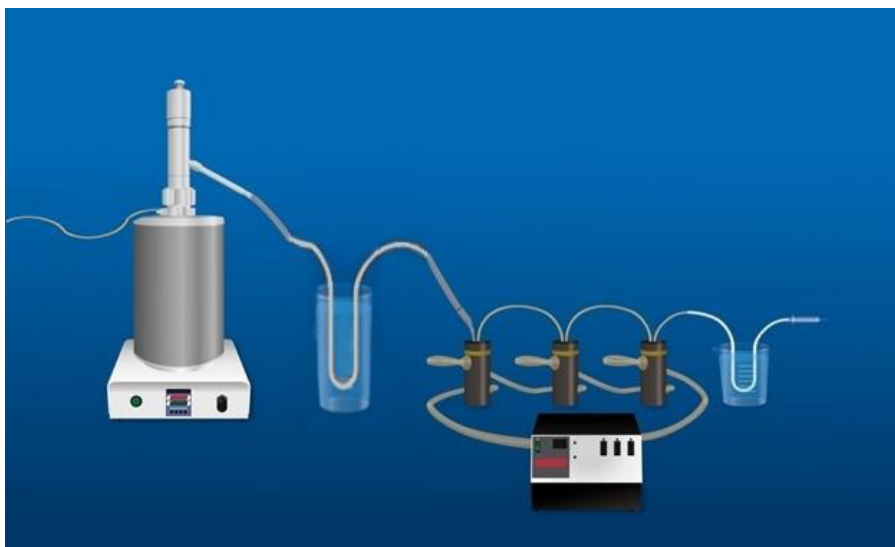
As análises de microscopia eletrônica foram realizadas empregando um microscópio de bancada da marca Aspex, modelo eXpress. As amostras foram previamente recobertas com ouro vaporizado a fim de torna-las condutoras e possíveis de serem analisadas. As imagens foram obtidas com voltagem de 10 kV, sob alto vácuo.

3.5. Pirólise da biomassa

3.5.1. Descrição do reator utilizado

As pirólises foram realizadas empregando o sistema de pirólise do Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). O sistema é constituído por um forno tubular em aço inoxidável, com pintura epóxi e revestimento térmico com massa refratária, aquecido eletricamente por resistência de Kanthal, suportando temperatura máxima de até 1050 °C. O sistema possui um controlador de temperatura microprocessado da marca Therma, modelo TH 90DP, relé de estado sólido, potência de 1,7 kW, voltagem 220 V. O reator de aço inoxidável, com rosca concêntrica, resistente a altas temperaturas (± 1200 °C) com diâmetro interno de 5,3 cm, diâmetro externo de 6,6 cm e comprimento de 30 cm, possui uma entrada superior por onde é adicionada a biomassa, uma entrada lateral por onde é injetado N₂ (gás de arraste) e uma saída por onde são ejetados os produtos gasosos da pirólise (Figura 09). A saída dos vapores é conectada através de tubos de silicone à uma tubulação metálica mantida em um banho de gelo e à frascos coletores encamisados para a coleta dos vapores, sendo estes mantidos sob refrigeração pela circulação de água/etilenoglicol à aproximadamente -10 ° C. O banho termostático usado para refrigeração dos frascos coletores é da marca Microquímica Equipamentos LTDA, modelo MQBTC99-20.

Figura 09 - Reator e sistema de refrigeração. **Fonte:** próprio autor



3.5.2. Pirólise da biomassa

As pirólises deste estudo foram realizadas sob as mesmas condições de temperatura (600 °C) e vazão de gás nitrogênio (5 mL min⁻¹). Estas condições de temperatura, vazão e pré-aquecimento do reator, foram escolhidas baseadas no comportamento da biomassa durante a análise termogravimétrica.

A massa de amostra utilizada foi 8,00 ± 0,01 g, variando apenas a composição desta (*in natura*, *in natura* adicionada de 20% em massa de K₃PO₄ e as amostras submetidas ao pré-tratamento ultrassônico) conforme a Tabela 03. As amostras foram introduzidas no reator pré-aquecido, permanecendo 60 minutos em 600 °C, sendo durante este período o bio-óleo coletado nos frascos condensadores ligados em serie à saída do reator.

Tabela 03: Condições de pirólise da vagem de feijão caupi.

Experimento	Temperatura	Biomassa
I	600 °C	<i>In Natura</i>
II	600 °C	<i>In Natura</i> + K ₃ PO ₄ (5:1)
III	600 °C	0,5 h de pré-tratamento
IV	600 °C	1,5 h de pré-tratamento
V	600 °C	03 h de pré-tratamento
VI	600 °C	06 h de pré-tratamento
VII	600 °C	08 h de pré-tratamento
VIII	600 °C	12 h de pré-tratamento

3.5.3. Coleta do bio-óleo

Dos produtos gerados durante processo de pirólise somente o biocarvão e o bio-óleo (fases orgânica e aquosa) foram coletados, sendo os compostos gasosos quantificados por diferença. Após o resfriamento das partes aquecidas o sistema foi desmontado e o bio-óleo coletado pela lavagem cuidadosa dos condensadores e dutos com diclorometano até o solvente apresentar aspecto límpido.

O bio-óleo coletado foi transferido para um béquer de massa conhecida e pela diferença de massa após a evaporação do solvente foi calculado o rendimento da fração líquida (bio-óleo+fase aquosa). Após a determinação da

massa total da fração líquida realizou-se a separação das duas fases imiscíveis (bio-óleo e água), transferindo-se toda a fase aquosa para um tubo de ensaio, onde foi realizada a extração de componentes da fase orgânica presentes na fase aquosa pela adição de 10 mL de diclorometano, seguido de agitação da mistura. Este procedimento foi repetido por 4 vezes. A fase de orgânica (diclorometano) foi misturada ao bio-óleo, enquanto a fase aquosa foi descartada. O biocarvão recolhido do interior do reator foi lavado com 250 mL de água destilada por 3 vezes para remoção do fosfato de potássio e seco em estufa à 110 °C por 12 h para o cálculo de rendimento. Uma vez que a lavagem remove não só o K₃PO₄ adicionado, mas também os inorgânicos nativos da biomassa, para fim de comparação o biocarvão proveniente da biomassa *in natura* também foi submetido a lavagem. O rendimento do bio-óleo foi calculado em porcentagem, como representado na equação 11.

$$\text{Bio} - \text{óleo}\% = \left(\frac{m_3 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

m₁ = massa inicial da biomassa (g);

m₂ = massa do béquer vazio (g);

m₃ = massa do béquer com bio-óleo (g).

3.6. Caracterização do bio-óleo

3.6.1. Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas das amostras de bio-óleo foram realizadas conforme a metodologia descrita no item 3.4.8, diferindo na faixa de temperatura utilizada, que variou de 30 a 600 °C.

3.6.2. Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho das amostras de bio-óleo foram realizadas conforme a metodologia descrita no item 3.4.9.

3.6.3. Cromatografia gasosa / Espectrometria de Massas (GC/MS)

As amostras de bio-óleo foram analisadas por cromatografia gasosa/espectrometria de massas para a identificação dos compostos provenientes do produto de degradação durante o processo de pirólise.

Os compostos detectados foram identificados usando a biblioteca NIST 08, sendo considerados somente os picos que apresentaram similaridade acima de 75% e área relativa acima de 0,10 %.

Devido à presença de compostos polares (ácidos e fenóis) as amostras de bio-óleo foram derivatizadas com BSTFA (N,O-bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida) antes da análise por GC/MS. Inicialmente foram preparadas soluções de cada bio-óleo em diclorometano na concentração de aproximadamente de 10.000 mg L⁻¹. Destas soluções foram transferidos 100 µL para frascos de 1,5 mL, aos quais foram adicionados 50 µL de Piridina, 50 µL de derivatizante e 20 µL de uma solução contendo os padrões internos hexanoato de metila, para os compostos fenólicos, e palmitato de etila, para os ácidos numa concentração de 1250 mg L⁻¹. Os frascos foram fechados e as soluções homogeneizadas foram submetidas a aquecimento em banho de areia (~ 60 °C) por 30 min em chapa aquecedora, após este procedimento o volume das amostras foi aferido a 1 mL com diclorometano e as amostras foram analisadas.

As soluções-padrão contendo os padrões de ácidos graxos e compostos fenólicos em 9 faixas de concentração (0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 35 mg L⁻¹), foram derivatizadas e acrescidas dos padrões internos de acordo com o procedimento realizado para as amostras de bio-óleo para construção da curva de calibração.

A linearidade se refere a capacidade de se obter respostas linearmente proporcionais à concentração do analito na faixa de concentração ao qual será realizado a quantificação [152, 153]. Para isto foi construída uma curva de calibração e determinada a linearidade para cada padrão utilizado. As curvas obtidas (anexo A) apresentaram coeficiente de determinação (r^2) superior à 0,99 para todos os padrões de fenólicos e ácidos.

As amostras bio-óleo previamente derivatizadas foram analisadas usando um cromatógrafo gasoso modelo QP2010 Plus da marca Shimadzu, utilizando

hélio (99,999% de pureza) como gás de arraste a fluxo de 1 mL min⁻¹. As condições cromatográficas para as análises estão descritas na Tabela 04:

Tabela 04: Condições de análise das amostras de bio-óleo por GC/MS

Parâmetros	GC/MS
Coluna	ZB-5MS – 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Split / Volume Injetado	1:20 / 1,0 µL
Temperatura do Injetor	280 °C
Temperatura do Detector	280 °C
Programação da Rampa	100 °C (2 min) – 2 °C min ⁻¹ – 160 °C, 15 °C min ⁻¹ – 280 °C (10 min)
Modo de operação do Espectro Massas	Modo SIM, com ionização de 70 eV
Tempo de Análise	50 min

A análise quantitativa dos bio-óleos utilizou as áreas relativas dos picos de cada composto comparadas à dos padrões internos (Hexanoato de metila e Palmitato de etila) adicionados as amostras de bio-óleo. As Tabelas 05 e 06 apresentam os íons monitorados e o tempo de retenção de cada composto quantificado.

Tabela 05: Íons monitorados e tempos de retenção dos compostos fenólicos analisados por GC/MS.

composto	Íon monitorado	Tempo de retenção
Fenol	151	10,565
o-Cresol	91	13,547
p-Cresol	165	13,891
m-Cresol	165	14,335
4-Etilfenol	179	17,174
3,5-Dimetilfenol	179	17,788
Guaiacol	166	17,954
2,5-Dimetilfenol	179	18,507
4-Metoxifenol	181	21,344
o-Catecol	73	22,977
Resorcinol	239	26,501
4-Metilcatecol	73	27,112
2,6-Dimetoxifenol	196	27,555
Eugenol	206	31,640
3,4-Dihidroxibenzaldeído	267	36,486
Hexanoato de metila (PI)	74	7,082

Tabela 06: Íons monitorados e tempos de retenção dos ácidos analisados por GC/MS.

Composto	Íon monitorado	Tempo de retenção
Ácido Sórbico	169	15,498
Ácido Láurico	73	36,982
Ácido Mirístico	73	39,706
Ácido Palmitoléico	73	41,417
Ácido Palmítico	313	41,566
Ácido Linoleico	337	43,131
Ácido Oleico	339	43,156
Ácido Esteárico	341	43,356
Palmitato de etila (PI)	88	41,104

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da biomassa

4.1.1. Teor de umidade e cinzas

O teor de umidade pode ser definido como a quantidade de água contida na biomassa, armazenada em espaços dentro das células vegetais e das paredes celulares [30], o qual pode ser avaliado pela diferença de massa de uma amostra antes e após ser submetida à secagem [142]. Quanto maior o teor de umidade maior será a quantidade de água no bio-óleo, uma vez que no processo de conversão térmica também é produzido água. A presença de água na biomassa influencia tanto o seu comportamento durante a pirólise, dificultando a transferência de calor e requerendo temperaturas de pirólise mais elevadas, quanto nas características do óleo produzido, como estabilidade química, corrosividade e viscosidade, além de aumentar o teor de umidade no bio-óleo, diminuindo seu poder calorífico [30, 99, 108]. De modo geral, recomenda-se a secagem da biomassa à um teor de umidade não superior a 10% [109]. A Tabela 07 apresenta os teores de umidade encontrados nas amostras de biomassas analisadas, ficando todos os valores abaixo de 9%.

As cinzas são provenientes dos constituintes inorgânicos presente na biomassa, como sais e óxidos, e são constituídas principalmente de composto de silício (Si), potássio (K), sódio (Na), enxofre (S), cálcio (Ca), fósforo (P) e magnésio (Mg), além de outros elementos em menores quantidades, variando em seus teores de acordo com a biomassa utilizada e a composição do solo em que a planta cresce [30, 154]. Teores elevados de cinzas podem influenciar negativamente o processo de pirólise, atuando como dissipador de calor e dificultando a sua transferência, diminuir o poder calorífico [30, 155]. Dependendo da sua composição, pode influenciar significativamente nos rendimentos e distribuição de produtos da pirólise mesmo em baixos teores (<0,1%) [85, 151]. O teor de cinzas apresentado pela biomassa *in natura* foi de $4,38 \pm 0,06$ % (Tabela 08), valor inferior ao encontrado por Paula *et al.* [156] para a mesma biomassa (6,65%), o que pode estar associado a condições de cultivo [157].

Tabela 07: Teores de umidade e cinzas na biomassa de vagem de feijão caupi.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)
<i>In Natura</i>	8,88±0,10	4,38±0,06
0,5 h	7,55±0,19	19,26±0,17
1,5 h	6,74±0,24	19,39±0,22
03 h	7,82±0,12	19,31±0,21
06 h	6,79±0,13	19,34±0,29
08 h	7,71±0,17	19,78±0,44
12 h	6,65±0,13	19,62±0,32

O teor de cinzas encontrado para a biomassa *in natura* é inferior ao encontrado na literatura para outros resíduos agrícolas conforme mostra a Tabela 08:

Tabela 08: Teores de cinzas em alguns resíduos agrícolas.

Biomassa	Cinzas (%)	Referência
Vagem de feijão caupi <i>In Natura</i>	4,38±0,06	Este trabalho
Vagem de feijão caupi	6,65±0,00	Paula <i>et al.</i> [156]
Palha de milho	6,70±0,10	Oh <i>et al.</i> [158]
Casca de Café	6,60±0,42	Braz [159]
Palha de trigo	6,63±0,00	Biswas <i>et al.</i> [160]

Os teores de cinzas encontrados para a biomassa pré-tratada apresentaram valores em torno de 19,5%, o que pode ser explicado pela adição do fosfato de potássio tribásico durante a etapa de pré-tratamento, que permanece na biomassa após a remoção da água por liofilização.

4.1.2. Espectrometria por energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise por EDX nos permite determinar a concentração de espécies inorgânicas presentes na biomassa, entre elas silício, potássio, cálcio, magnésio, sódio, fósforo e cloro, sob a forma de silicatos, óxidos, hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos e nitratos, geralmente provenientes do metabolismo planta [30, 154].

A determinação do teor destas espécies na composição da biomassa é importante, uma vez que muitos destes componentes, em especial os metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Ca, Mg), apresentam efeitos catalíticos durante a pirólise. Mesmo em nível muito baixos (<0,1%) podem alterar tanto a taxa de degradação térmica quanto os produtos formados [86, 156]. A Tabela 09 apresenta os teores encontrados para os principais elementos nas amostras de biomassa *in natura* e pré-tratadas.

Tabela 09: Principais elementos determinados por EDX nas amostras de biomassa analisadas.

	<i>In Natura</i>	0,5 h	1,5 h	03 h	06 h	08 h	12 h
K (%)	0,572	5,626	6,174	6,377	5,841	6,058	6,116
Mg (%)	0,410	0,287	0,299	0,317	0,310	0,304	0,305
Na (%)	0,371	0,380	0,433	0,415	0,350	0,431	0,427
Ca (%)	0,195	0,207	0,259	0,236	0,272	0,257	0,258
P (%)	0,053	1,687	1,789	1,923	1,651	1,995	1,887
Cl (%)	0,238	0,215	0,238	0,250	0,211	0,283	0,245
S (%)	0,051	0,016	0,018	0,018	0,019	0,021	0,021
Si (%)	0,043	0,155	0,168	0,178	0,152	0,151	0,177
Fe (%)	0,001	0,003	0,004	0,004	0,002	0,003	0,004
Mn (%)	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001
Co (%)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Cu (%)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Os elementos mais abundantes na biomassa *in natura* são os metais alcalinos e alcalino-terrosos, totalizando aproximadamente 1,5% da biomassa, sendo o potássio o elemento de maior teor (0,572%), seguido magnésio (0,410%), sódio (0,371%) e cálcio (0,195%). Outros metais, como ferro e cobre, apresentam valores muito baixos. Entre os elementos não metálicos presentes o cloro apresenta maior teor, 0,238%, enquanto fósforo, enxofre e silício apresentam teores muito inferiores, em torno de 0,05%.

Nas amostras pré-tratadas os teores de potássio e fósforo aumentaram significativamente devido a adição do fosfato tribásico de potássio, assumindo valores entre 5,63 e 6,38% para o potássio e 1,65 e 2,00% para o fósforo. Os

demais elementos apresentaram valores próximos ao da biomassa *in natura*, com discreta variação, exceto pelo silício, que apresentou considerável aumento, e o enxofre, que apresentou uma redução.

Fuentes *et al.* [161], em estudo detalhado da influência individual dos componentes inorgânicos da biomassa sobre pirólise, compararam o comportamento de amostras de salgueiro desmineralizadas através pré-tratamento com ácido diluído e posteriormente impregnadas com diferentes espécies inorgânicas individualmente (K, Mg, Ca, Fe e P). Os efeitos mais pronunciados observados foram apresentados pelo potássio e fósforo, promovendo reações de decomposição e fragmentação, modificando tanto o rendimento quanto a distribuição dos produtos da reação, ocasionando o aumento da concentração de compostos como furfural, levoglucosenona, fenol e o-catecol. Magnésio, cálcio e ferro apresentaram pouca ou nenhuma influência neste estudo.

4.1.3. Análise elementar (CHN)

A análise elementar da biomassa nos fornece a composição da mesma em termos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, sendo o teor de oxigênio calculado pela diferença, conforme a equação 7:

$$O\% = 100\% - [\text{cinzas}\% + \text{umidade}\% + C\% + H\% + N\%] \quad (\text{Equação 7})$$

A partir da composição elementar da biomassa temos importantes informações acerca da sua estrutura e comportamento em processos de conversão térmica, seja na sua utilização direta como combustível ou na produção de bio-óleo por pirólise [24, 135]. Baixos valores da razão hidrogênio/carbono em geral implicam em um material com maior concentração de duplas ligações, indicando a presença de anéis aromáticos característicos da lignina, enquanto elevados valores da razão oxigênio/carbono são característicos de biomassas ricas em celulose e hemicelulose, moléculas ricas em oxigênio [162]. Biomassas que apresentam maiores valores para a razão O/C em geral dão origem a bio-óleos ricos em compostos oxigenados, como ácidos, cetonas e aldeídos, o que diminui sua estabilidade química, além de diminuir sua

capacidade calorífica, dificultando sua utilização direta como combustível ou como aditivo em misturas com combustíveis a base de petróleo [135, 163].

A Tabela 10 mostra os resultados da análise elementar das biomassas de vagem de feijão *in natura* e pré-tratadas:

Tabela 10: Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio das amostras de biomassa analisadas.

Amostra	%C	%H	%N	%O	H/C	O/C
<i>In natura</i>	42,01	5,89	1,36	37,48	0,14	0,89
0,5 h	35,50	5,21	1,17	31,85	0,15	0,90
1,5 h	35,91	5,16	1,11	31,00	0,14	0,86
03 h	35,29	5,22	1,14	32,22	0,15	0,91
06 h	35,74	5,09	1,15	30,91	0,14	0,86
08 h	35,38	5,31	1,17	32,23	0,15	0,91
12 h	35,47	5,05	1,14	31,53	0,14	0,89

Os valores percentuais dos componentes elementares das amostras pré-tratadas apresentaram uma redução em seu teor relação à amostra *in natura*, o que se deve ao acréscimo do K_3PO_4 , uma vez que o percentual é calculado em relação à massa da amostra. No caso das amostras pré-tratadas há um aumento no teor de inorgânicos, causando uma redução relativa no material orgânico.

Analisando as razões H/C e O/C podemos notar uma variação cíclica, onde há inicialmente um aumento do valor das razões, seguido de queda e novamente um aumento. Este comportamento pode ser explicado pela hidrólise da lignina e dos carboidratos constituintes da biomassa sob influência do tratamento ultrassônico [75], seguido de reações de condensação da lignina, que ocorre com eliminação de água [164].

4.1.4. Teor de proteínas

O teor de proteínas foi calculado utilizando o percentual de nitrogênio encontrado na análise elementar empregando-se um fator empírico de 6,25, conforme metodologia do NREL [149].

A determinação do teor de proteínas é importante para prever o comportamento da biomassa durante o processo de pirólise, bem como as

características do óleo produzido. Níveis elevados de proteína podem acarretar um efeito de desoxigenação durante o processo de pirólise, retirando oxigênio de compostos oxigenados (ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas) sob forma de água [166]. Este efeito proporciona ao bio-óleo uma redução da acidez, aumento do conteúdo energético e em alguns casos maior estabilidade química. Entretanto a alta concentração de nitrogênio pode conferir ao bio-óleo compostos heterocíclicos nitrogenados, muitos conhecidamente cancerígenos, além de suscitar preocupações sobre emissões de NOx no caso da queima direta do óleo [166, 167].

A Tabela 11 apresenta os valores de proteínas encontrados para as amostras de biomassa analisadas.

Tabela 11: Teor de proteínas nas amostras de biomassa analisadas.

Amostra	Teor de Proteínas (%)
<i>In natura</i>	8,48
0,5 h	7,28
1,5 h	6,94
03 h	7,14
06 h	7,16
08 h	7,32
12 h	7,12

A diferença entre os teores de proteína das amostras pré-tratadas e a amostra *in natura* se devem à adição do K₃PO₄, que aumenta o teor de inorgânicos na amostra. Assim, amostras de biomassa pré-tratada apresentarão menor quantidade de matéria orgânica em relação à uma amostra de mesma massa da *in natura* e conseqüentemente menor teor de proteínas.

De acordo com Mullen e Boateng [167], biomassas com teores de proteínas abaixo de 10% são consideradas de baixo teor proteico, não apresentando grande efeito desoxigenante por parte das proteínas sobre os compostos oxigenados.

4.1.5. Teor de extraíveis

A etapa de extração tem como principal finalidade remover da biomassa componentes não-estruturais que possam interferir na análise dos teores de lignina, celulose e hemicelulose. A primeira etapa de extração, com água, visa a remoção de componentes não-estruturais solúveis em água como açúcares livres e proteínas, provenientes do metabolismo vegetal, além de material inorgânico, proveniente da própria biomassa ou de contaminação proveniente do solo ou fertilizantes. A segunda etapa, extração etanólica, serve para remoção de clorofila e ceras, além de outros componentes presentes em menor proporção [154, 149].

A Tabela 12 apresenta os teores de extraíveis encontrados nas diferentes amostras de biomassas analisadas.

Tabela 12: Teor de extraíveis nas amostras de biomassa analisadas.

Amostra	Extraíveis %
<i>in natura</i>	18,54 ± 0,17
0,5 h	33,14 ± 0,10
1,5h	33,30 ± 0,25
03h	34,72 ± 0,08
06h	34,65 ± 0,19
08h	33,23 ± 0,13
12h	34,44 ± 0,13

Percebe-se um aumento considerável do teor de extraíveis na amostra submetida ao pré-tratamento em relação a amostra *in natura*, comportamento esperado devido à adição de fosfato de potássio durante o pré-tratamento. Entretanto comparando as amostras pré-tratadas é possível notar uma pequena diferença nos teores de extraíveis com o aumento do tempo de pré-tratamento. Esse aumento pode ser atribuído à degradação dos componentes estruturais da biomassa sob efeito do tratamento ultrassônico [13, 75], resultando em moléculas de menor massa molecular não ligadas à matriz lignocelulósica que podem ser removidas durante a extração. A amostra submetida a 6 h de pré-tratamento ultrassônico não apresenta variação significativa do seu teor de extraíveis, entretanto pode-se notar uma pequena redução desse teor para a amostra

submetida a 8 h de pré-tratamento, o que pode indicar repolimerização dos macrorradicais formados pela degradação da lignina sob efeito do tratamento ultrassônico.

Sul'man *et al.* [75], em estudo do efeito do tratamento ultrassônico sobre os componentes estruturais da biomassa separados, evidenciaram que a celulose e hemicelulose se degradam progressivamente sob efeito do tratamento. Entretanto, a lignina se degrada progressivamente por determinado período de tempo, formando macrorradicais, e a partir disso começa um processo gradual de repolimerização.

A amostra submetida a 12 h de pré-tratamento apresenta aumento em seu teor de extraíveis, o que pode indicar que com o prosseguimento do tratamento ultrassônico, e consequentemente maior degradação e remoção dos componentes estruturais, camadas mais interiores das partículas de biomassa ficam mais expostas devido ao aumento da porosidade, facilitando o acesso a regiões que ainda não haviam sido atingidas pelo tratamento.

4.1.6. Teor de lignina

A determinação do teor de lignina é um passo importante na caracterização da biomassa, uma vez que a partir do conhecimento de sua composição pode-se dar o destino mais adequado à esta, seja para produção de etanol de segunda geração pela hidrólise dos carboidratos estruturais [34, 168] ou a produção de bio-óleo rico em compostos fenólicos, provenientes principalmente da degradação estrutura aromática da lignina [169, 170]. Outro ponto importante desta análise consiste na identificação do efeito de pré-tratamentos sobre a estrutura lignocelulósica da biomassa, fornecendo informação sobre o quanto este afetou [71, 171]. A Tabela 13 traz os valores de lignina encontrados nas amostras analisadas.

Tabela 13: Teor de lignina nas amostras de biomassa analisadas.

Amostra	Lignina solúvel %	Lignina insolúvel %	Lignina total %
<i>in natura</i>	3,75 ± 0,12	11,81 ± 0,21	15,56 ± 0,33
0,5 h	2,92 ± 0,11	11,45 ± 0,33	14,38 ± 0,44
1,5 h	2,39 ± 0,14	7,85 ± 0,11	10,24 ± 0,25
03 h	2,33 ± 0,02	8,09 ± 0,01	10,43 ± 0,03
06 h	2,80 ± 0,03	7,97 ± 0,07	10,77 ± 0,11
08 h	2,96 ± 0,09	10,32 ± 0,49	13,29 ± 0,58
12 h	2,90 ± 0,15	11,05 ± 0,08	13,94 ± 0,24

Comparando as amostras *in natura* e as amostras submetidas à pré-tratamento é possível verificar uma redução dos teores de lignina solúvel e insolúvel após o pré-tratamento, o que indica degradação da estrutura polimérica da lignina em compostos de menor massa molecular. Esses compostos são posteriormente removidos durante o processo de extração Soxhlet. A amostra submetida a 1,5 h de pré-tratamento sofre redução tanto do teor de lignina solúvel quanto insolúvel em relação a amostra anterior, porém o decaimento do teor de lignina insolúvel é mais pronunciado que o teor de lignina solúvel. Comparando os teores de lignina total nas amostras submetidas a 1,5 h, 3 h e 6 h de tratamento não apresentam grande diferença entre si.

A lignina solúvel em ácido é formada pela quebra da lignina em sítios sensíveis ao ácido sulfúrico 72%, principalmente pela clivagem de ligações do tipo β -aríl-eter [172, 173], e seu aumento pode indicar uma maior desestruturação da biomassa, expondo sítios que apresentem esse tipo de ligação e que não haviam sido ainda afetados.

A amostra submetida a 8 h de tratamento apresenta aumento do teor de lignina insolúvel, que pode ser atribuído ao efeito de repolimerização dos fragmentos da lignina, sob efeito do tratamento ultrassônico, em moléculas de maior massa molecular que não são removidas durante o processo de extração.

A amostra com 12 h de tratamento não apresenta aumento significativo no teor de lignina solúvel, entretanto apresenta a mesma tendência de aumento no teor de lignina insolúvel observado na amostra submetida a 8 h de tratamento.

Comparando os valores de lignina total na amostra de biomassa *in natura* com as amostras pré-tratadas aparentemente há uma redução no teor de lignina na biomassa, diferença essa que se deve a fragmentação da lignina e posterior remoção parcial durante a fase de extração. Entretanto, apesar de não estar ligada mais ligada a matriz lignocelulósica, esses fragmentos continuam presentes na biomassa pré-tratada no momento que esta é inserida no reator de pirólise, e a degradação destes fragmentos com menor massa molecular pode influenciar positivamente, favorecendo a formação de compostos fenólicos.

4.1.7. Teor de óleo

A determinação do teor de óleo da biomassa se faz importante para avaliar a composição da biomassa lignocelulósica. O bio-óleo produzido a partir da pirólise de biomassas ricas em triglicerídeos apresenta-se rico em hidrocarbonetos (alcanos, alcenos e alcadienos) e ácidos de cadeia curta [174], o que pode influenciar drasticamente o perfil do bio-óleo produzido.

O rendimento de óleo encontrado na biomassa *in natura* foi de $0,72 \pm 0,1\%$, o que leva a supor que o teor de óleo não terá forte influência na composição do produto líquido da pirólise (bio-óleo). A Tabela 14 apresenta os teores de óleo das amostras de biomassa analisadas.

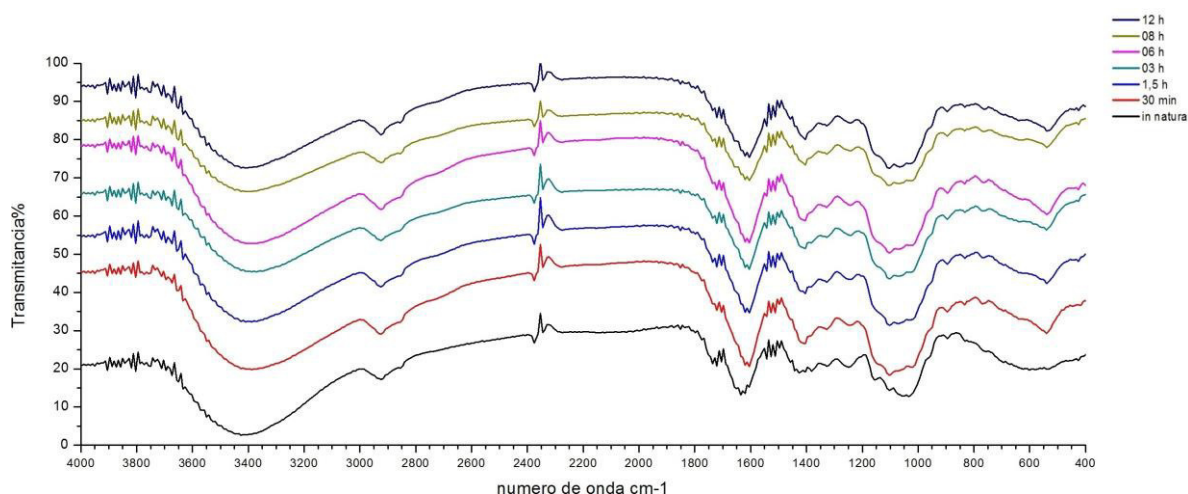
Tabela 14: Teor de óleo nas amostras de biomassa analisadas.

Amostra	Teor de óleo (%)
<i>In natura</i>	$0,72 \pm 0,01$
0,5 h	$0,62 \pm 0,02$
1,5 h	$0,60 \pm 0,02$
03 h	$0,58 \pm 0,02$
06 h	$0,59 \pm 0,03$
08 h	$0,61 \pm 0,02$
12 h	$0,59 \pm 0,02$

4.1.8. Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho da biomassa *in natura* e das amostras submetidas a diferentes tempos de pré-tratamento ultrassônico (Figura 10) mostraram-se semelhantes quanto as bandas apresentadas para todas as amostras analisadas, apresentando comportamento característico à composição lignocelulósica [175, 176].

Figura 10 - Espectro de Infravermelho (FTIR) das diferentes amostras de biomassa analisadas



Tanto a biomassa *in natura* quanto as amostras pré-tratadas apresentam uma banda a partir de 3600 até aproximadamente 3300 cm^{-1} que corresponde ao estiramento das ligações tipo O-H, comportamento esperado devido ao grande número de hidroxilas presentes nas moléculas de celulose, hemicelulose e lignina [175, 176]. As próximas duas bandas, situadas em aproximadamente 2930 e 2840 cm^{-1} estão associadas ao alongamento de ligações C-H de cadeias alifáticas e em aldeídos, respectivamente [175-177]. Em aproximadamente 1740 cm^{-1} a biomassa *in natura* apresenta uma banda atribuída às ligações do tipo éster entre hemicelulose e lignina [175, 178]. Esta banda é atenuada nos espectros das biomassas pré-tratadas, indicando a quebra dessas ligações.

Em aproximadamente 1595 cm^{-1} as amostras de biomassas apresentam banda associada ao estiramento de ligações C=C aromáticas, características da lignina, assim como a banda localizada em aproximadamente 1466 cm^{-1} , associada a vibração de anel aromático, 1437 cm^{-1} , referente à dobramento assimétrico de CH_3 em lignina e 1427 cm^{-1} , característica de vibração de anel aromático causada pelo estiramento de ligação C=C, confirmando a presença de

anéis aromáticos da lignina [175, 179]. Essas bandas apresentam um aumento de intensidade nas biomassas pré-tratadas, efeito que pode ser causado pela condensação da lignina solubilizada durante o tratamento e sua redeposição sobre a superfície da biomassa, tornando-a mais exposta [175, 180].

A biomassa *in natura* apresenta uma banda discreta em 1200 cm^{-1} , referente à dobramento no plano de ligação O-H em celulose e hemicelulose [181, 180], uma banda localizada em 1150 cm^{-1} , associada a estiramento assimétrico de ligações C–O–C na celulose (glicosídeos β -1,4) [183] e em 1110 cm^{-1} , associado ao estiramento assimétrico em fase de anel piranose da celulose [184, 185]. Nas biomassas submetidas à pré-tratamento essas três bandas apresentam-se aprofundadas, podendo indicar desorganização na estruturação da biomassa, tornando os seus componentes mais expostos.

A biomassa *in natura* apresenta em 760 cm^{-1} uma banda discreta que aparece atenuada nas amostras pré-tratadas. Essa banda é característica da celulose tipo I α [186], e sua diminuição pode indicar mudança na forma polimórfica da celulose [26, 186].

As amostras pré-tratadas apresentam uma banda 540 cm^{-1} , referente a dobramento de ligação O–P–O, proveniente do fosfato de potássio adicionado durante o pré-tratamento [187].

4.1.9. Análise termogravimétrica

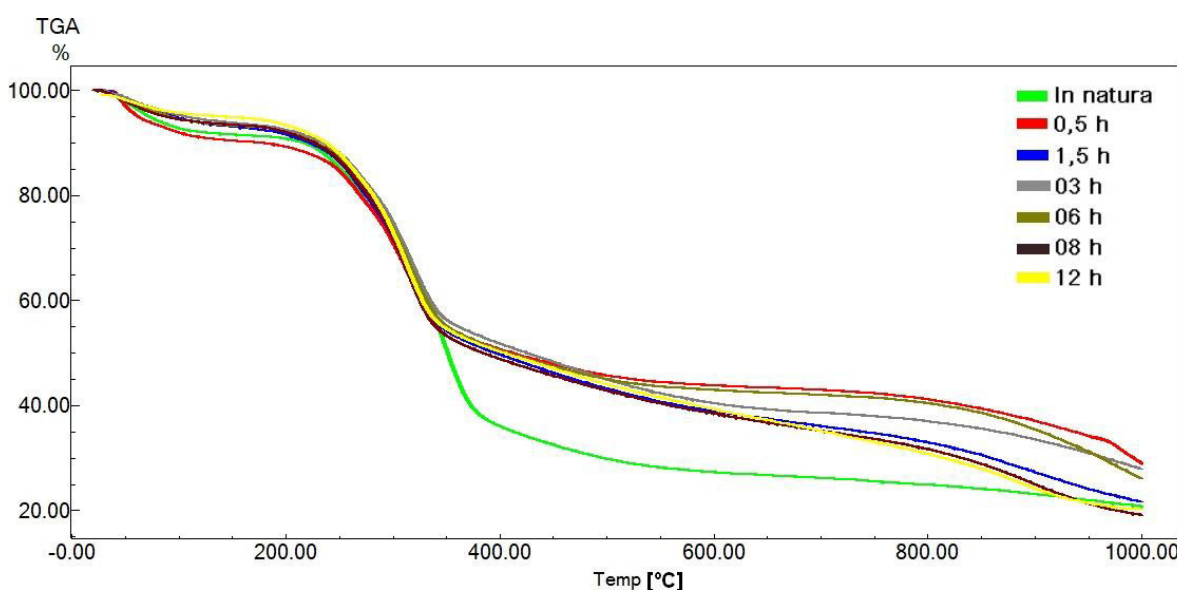
A análise termogravimétrica das diferentes amostras de biomassa permite a determinação do seu comportamento durante a decomposição dos componentes presentes, principalmente a celulose, lignina e hemicelulose.

Segundo Yang *et al.* [188] a hemicelulose, devido ao seu caráter amorfo, inicia sua decomposição a temperaturas mais baixas, próximo à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, estendendo-se até aproximadamente $315\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a celulose, mais cristalina e apresentando ligações de hidrogênio entre suas moléculas, inicia sua decomposição em um intervalo de temperatura mais elevado ($315\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Em temperaturas acima de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, quase toda a celulose já foi decomposta. A lignina, termicamente mais estável entre os três componentes estruturais da biomassa devido à sua estrutura altamente aromática e polimerizada, se decompõe-se lentamente sob toda a faixa de temperatura, desde a temperatura ambiente até

1000 °C, sendo dos três componentes o que resulta em maior teor de resíduos [188, 189].

Através da análise das curvas termogravimétricas pode-se comparar o comportamento da biomassa *in natura* e das amostras de biomassa submetidas a diferentes tempos de pré-tratamento (Figura 11). A biomassa *in natura* (anexo B) apresentou três eventos, sendo o primeiro até a temperatura de 125 °C, referente à perda de umidade e compostos voláteis. O segundo evento de perda de massa, na faixa de 200-315 °C correspondente à decomposição da hemicelulose, para qual foi observada uma perda de massa em torno de 21,54%. O terceiro evento, entre 315 °C e aproximadamente 400 °C, correspondente à decomposição das moléculas de celulose, este apresentou uma perda de massa de 32,11%. A partir de 400 °C, a decomposição ocorre lentamente até massa constante, comportamento característico da lignina, resultando em aproximadamente 21% de resíduo composto por biocarvão e material inorgânico.

Figura 11 - Curvas termogravimétricas das amostras de biomassa *in natura* e pré-tratadas.



As biomassas pré-tratadas apresentam comportamento similar a biomassa *in natura*, com estágios de perda de massa para cada componente, mas apresentando um deslocamento na faixa de temperatura do fim do segundo evento de perda de massa, relativo à celulose, que termina em torno de 320 °C, temperatura inferior à alcançada pela biomassa *in natura*, o que pode ser melhor observado pelas curvas termogravimétricas derivadas (Anexo B). Liu *et al.* [190] em estudo sobre o efeito dos sais de potássio na pirólise de celulose constataram

que a presença do íon potássio proporciona uma rota de decomposição com menor energia de ativação em relação à celulose pura, acelerando a taxa de pirólise. A Tabela 15 apresenta os valores de perda de massa nos diferentes eventos para todas as amostras de biomassa analisadas

Tabela 15: Perda de massa por evento para as amostras de biomassa submetidas a Análise Termogravimétrica.

Amostra	Perda de massa (%)			
	20 à 125 °C	200 à 315 °C	315 à 400 °C	Resíduo (%)
<i>In natura</i>	8,10	21,54	32,11	20,67
0,5 h	11,11	24,33	14,21	26,98
1,5 h	6,44	26,16	15,71	21,52
03 h	5,69	23,94	16,74	27,81
06 h	6,30	24,99	16,56	26,05
08 h	6,22	27,10	16,10	19,05
12 h	5,30	27,44	15,71	21,12

Levando em consideração o aumento do teor de material inorgânico causado pela adição do fosfato de potássio tribásico durante o pré-tratamento, aproximadamente 15% de acordo com a análise do teor de cinzas, houve, efetivamente, uma diminuição do biocarvão residual, indicando que o pré-tratamento facilitou a volatilização da biomassa.

Essa diminuição do biocarvão pode estar relacionada à degradação dos componentes da biomassa. Quando submetidos ao tratamento ultrassônico com o sal diferentes regiões de uma macromolécula, como a lignina e a celulose, não conseguem acompanhar uniformemente as variações causadas pela propagação da onda ultrassônica no meio líquido, ocasionando a quebra homolítica de ligações e a formação de macrorradicais [75, 191]. Sumari *et al.* [192], em estudo sobre o efeito do ultrassom sobre a estrutura da celulose, descreveram que o colapso das bolhas cavitacionais sobre a superfície das fibras de celulose danifica e fragmenta essas fibras, tornando-as mais curtas e reduzindo sua cristalinidade. Esses fenômenos associados podem tornar a biomassa mais propensa à degradação térmica, favorecendo a sua volatilização e a redução do teor de biocarvão, além disso pode explicar o deslocamento do pico relativo à

degradação da celulose para uma faixa de temperatura mais baixa que a apresentada pela amostra *in natura*, que pode ser ocasionado pela perda de cristalinidade da celulose, que tornar-se mais amorfa e degrada-se em temperaturas mais baixas [193].

Sul'man *et al.* [75] em estudo sobre o comportamento dos componentes da biomassa lignocelulósica quando submetidos à tratamento ultrassônico descreveram que a lignina apresenta um tempo ótimo de tratamento, após o qual ocorre a repolimerização dos radicais formados pela degradação da lignina, aumentando gradualmente seu conteúdo [191]. Esse comportamento explicaria o baixo teor de resíduo apresentado pela biomassa submetida a 1,5 h de pré-tratamento e a súbita elevação desses teores para a amostra com 03 e 06 horas de tratamento, sendo que as amostras com 08 e 12 horas de tratamento passariam por uma nova fase de degradação.

4.1.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta importante no estudo dos efeitos de pré-tratamentos sobre a morfologia da biomassa, sendo possível visualizar degradação celular e alterações estruturais dos componentes da biomassa [194].

As Figuras 12 e 13 apresentam as microscopias das amostras de biomassa submetidas diferentes tempos de pré-tratamento.

A Figura 12-b, correspondente a biomassa submetida a 0,5 h de pré-tratamento, apresenta pouca diferença em sua morfologia em comparação à Figura 12-a (biomassa *in natura*). Entretanto a partir da imagem 12-c (1,5 h de pré-tratamento) é possível perceber um desgaste superficial das partículas de biomassa, bem como um aumento em sua porosidade, evidenciado pelo alargamento dos canais do sistema circulatório do tecido vegetal. O aumento desse efeito pode ser percebido de forma progressiva com o prolongamento do tempo de pré-tratamento, 03 h (12-d), 06 h (13-a), 08 h (13-b) e 12 h (13-c).

Figura 12 – Microscopias das amostras *in natura* e após 0,5 h, 1,5 h e 3 h de pré-tratamento. **Fonte:** próprio autor

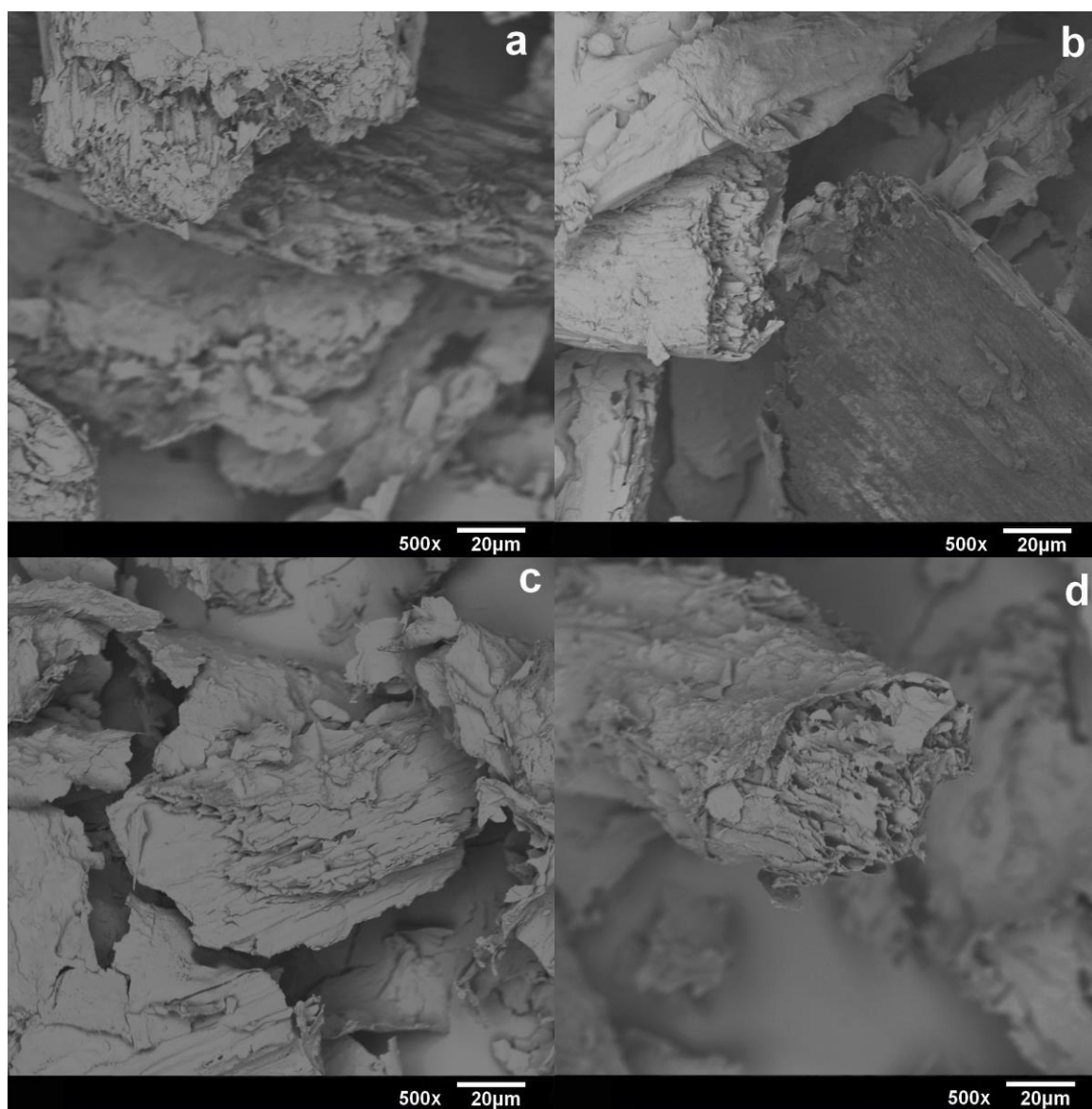


Fig. 12-a – biomassa *in natura*, fig. 12-b – após 0,5 h de pré-tratamento, fig. 12-c – após 1,5 h de pré-tratamento, fig. 12-d – após 03 h de pré-tratamento.

Figura 13 – Microscopias das amostras após 6 h, 8 h e 12 h de pré-tratamento.

Fonte: próprio autor

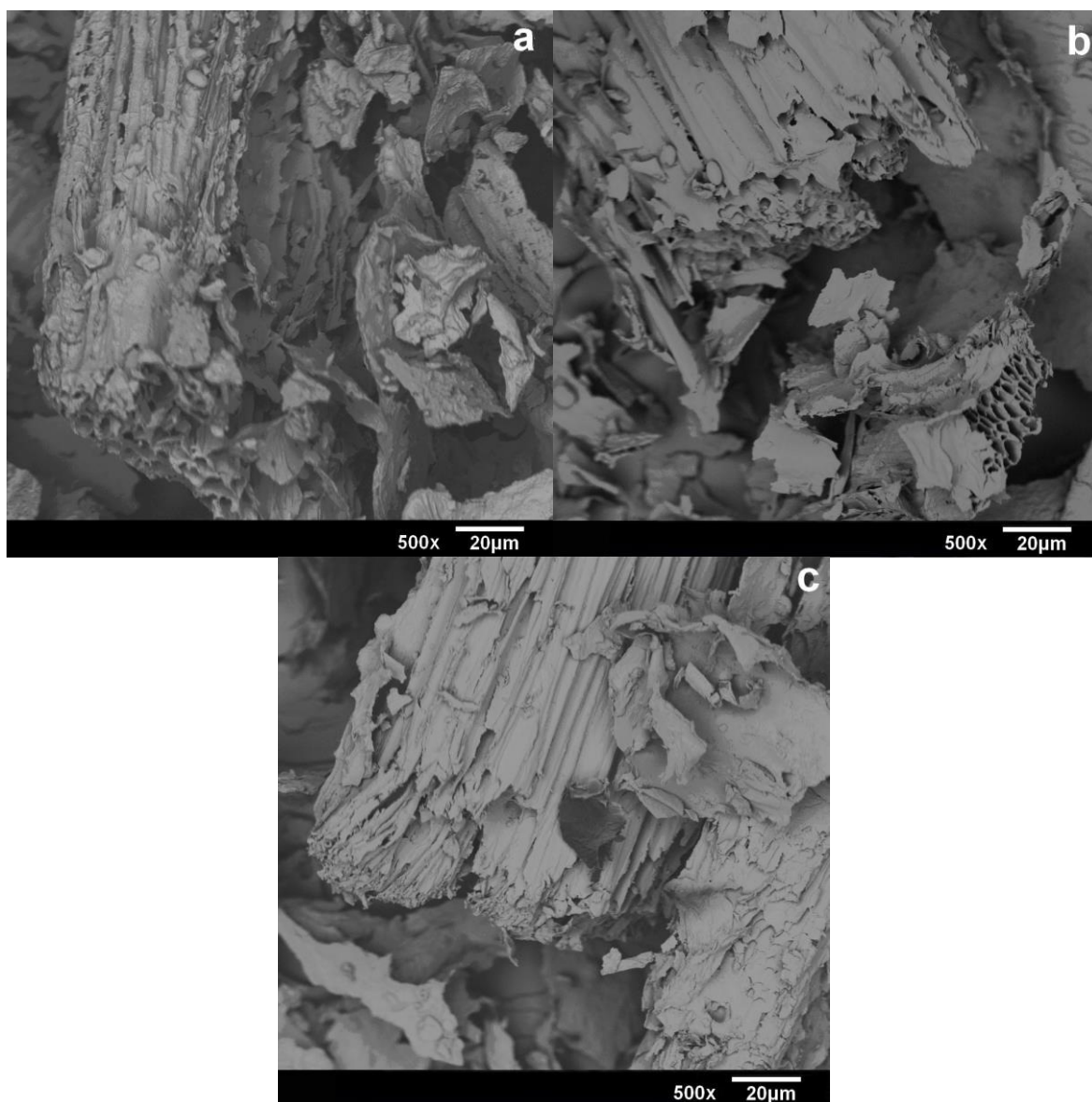


Fig. 13-a – após 06 h de pré-tratamento, fig. 13-b – após 08 h de pré-tratamento, fig. 13-c – após 12 h de pré-tratamento

O aumento da porosidade facilita a liberação dos voláteis produzidos no interior das partículas de biomassa durante a pirólise, reduzindo o tempo de retenção e suprimindo reações secundárias entre os vapores orgânicos gerados e a matriz, que atua como catalisador na quebra destes compostos primários contribuindo para o aumento do rendimento em biocarvão, através de reações de repolimerização, e bio-gás, por reações de craqueamento, em detrimento do bio-óleo [195-197].

Chemat *et al.* [83] descrevem como efeitos típicos do tratamento ultrassônico sobre tecido vegetal a erosão superficial, fragmentação de partículas e sono-capilaridade, efeitos causados tanto por colisões interpartículas quanto tensões de cisalhamento ocasionadas por ondas de choque criadas a partir do colapso das bolhas de cavitação.

4.2. Pirólise da vagem de feijão

4.2.1. Rendimentos da pirólise

A Tabela 16 apresenta os rendimentos em biocarvão, bio-óleo (total e fase orgânica) e biogás para as amostras pirolisadas. O percentual de biogás foi obtido por diferença.

Tabela 16: Rendimentos das pirólises das amostras de biomassa com diferentes tempos de pré-tratamento.

Experimento	bio-óleo + água (%)	bio-óleo (%) (Fase Org.)	Biocarvão (%)	Biogás (%)
<i>In natura</i>	25,29±0,30	12,58±0,37	28,29±0,27	46,43±0,04
<i>In natura</i> + K ₃ PO ₄	20,50±0,23	7,28±0,66	27,52±1,01	51,99±0,78
0,5 h	16,48±1,72	7,43±0,64	23,76±0,04	59,77±1,68
1,5 h	14,92±1,79	6,01±0,22	23,32±0,28	60,50±0,28
03 h	10,94±1,83	6,01±0,30	23,54±0,74	65,53±1,09
06 h	15,48±2,11	6,90±0,85	23,12±0,18	61,41±2,29
08 h	13,80±1,88	6,84±0,66	21,94±1,01	64,27±1,53
12 h	12,11±0,31	5,96±0,62	22,55±0,85	65,34±0,54

O experimento I foi realizado com a biomassa *in natura* e sem a adição do fosfato de potássio tribásico, servindo assim de controle para os resultados dos demais experimentos. Os rendimentos obtidos para o experimento I foram próximos aos obtidos para outros resíduos agrícolas como palha de trigo (19,1% em bio-óleo), palha de aveia (20,3% em bio-óleo) [198], torta de girassol (26,3% em bio-óleo) [199] e palha de arroz (15,3% em bio-óleo) [200].

O experimento II, utilizando biomassa *in natura* com a adição de K₃PO₄, apresenta redução no rendimento de bio-óleo, em especial da fase orgânica, que

reduz de 12,58 para 7,28% em comparação ao experimento I, e um significativo aumento no rendimento de biogás, de 46,43 para 51,99%. Esse comportamento é explicado pela adição do fosfato de potássio, que assim como outros metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na, Cs, Mg e Ca) apresenta notória ação catalítica [86, 201]. Esses metais melhoram a qualidade do bio-óleo produzido pela redução dos compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, através de reações de desidratação, desmetoxilação e descarboxilação, produzindo seletivamente um bio-óleo rico em compostos fenólicos [136, 202]. Como desvantagem, há uma redução do rendimento em produto líquido (bio-óleo) e um aumento na produção de biogás, biocarvão e água, resultado direto da remoção do oxigênio das funções oxigenadas [203], como pode ser observado pela variação dos rendimentos em biogás entre o experimento I e II, apresentando, entretanto, pouca diferença no rendimento de biocarvão.

Os experimentos de III à VIII, com adição de fosfato de potássio e respectivamente 0,5 h, 1,5 h, 3 h, 6 h, 8 h e 12 h de pré-tratamento ultrassônico, demonstraram a mesma tendência do experimento II quanto ao aumento no rendimento do biogás, entretanto de forma mais acentuada, chegando à mais de 65% nos experimentos V e VIII. Quanto ao rendimento de biocarvão, as amostras submetidas ao pré-tratamento ultrassônico, diferente do experimento II, apresentam significativa redução, com valores médios em torno de 23%, o que pode explicar o aumento do rendimento em biogás. Esse comportamento pode estar relacionado à degradação da lignina provocada pelo tratamento ultrassônico, que ocasiona a formação de macrorradicais e moléculas de menor massa molecular que podem assim ser volatilizadas mais facilmente [75].

Os teores de bio-óleo apresentaram valores próximos para os experimentos de III à VIII, principalmente quando comparados os valores obtidos para fase orgânica, apresentando rendimentos em torno de 6,5%. Quando comparados ao experimento I, utilizando a biomassa *in natura*, estes experimentos apresentam redução no rendimento da fase orgânica do bio-óleo de cerca de 50%, o que já era esperado conforme o descrito na literatura [161,203].

Zabeti *et al.* [203] em estudo do efeito catalítico de diferentes metais alcalinos e alcalino-terrosos suportados em sílica-alumina, observaram a diminuição do rendimento de bio-óleo de 42,4% para 24,5% e o aumento do

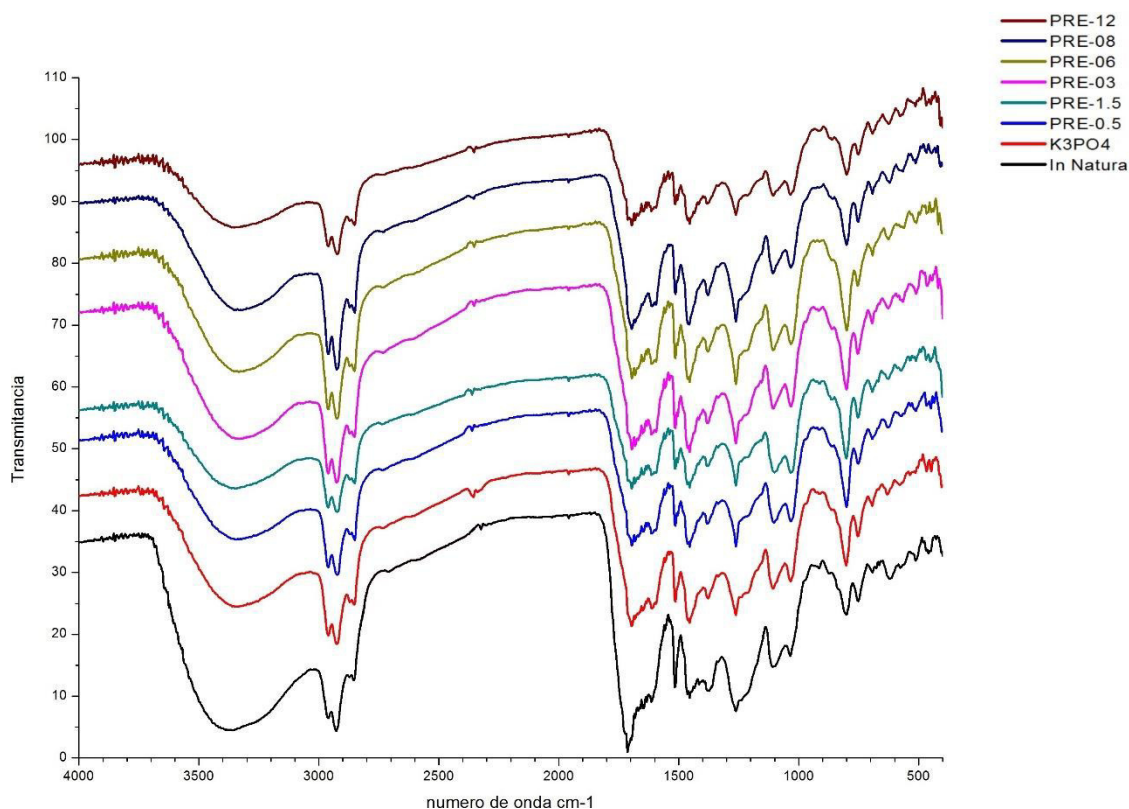
biogás de 10,5% para 15,4% para o potássio quando comparado à amostra controle.

4.3. Caracterização do bio-óleo

4.3.1. Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos bio-óleos obtidos a partir da pirólise das diferentes amostras de biomassa (Figura 14) apresentaram perfis semelhantes, principalmente entre os bio-óleos provenientes das amostras que receberam pré-tratamento ultrassônico com o K_3PO_4 ou apenas a adição do sal. Entretanto são notadas diferenças quando comparado o bio-óleo obtido a partir da biomassa *in natura* com os provenientes das demais amostras.

Figura 14 – Espectro de Infravermelho (FTIR) das diferentes amostras de bio-óleo analisadas



A banda que abrange de 3600 até aproximadamente 3300 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações tipo O-H, indicativo da presença de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos, além de umidade presente nas amostras de

bio-óleo. Esta banda apresenta-se atenuada nas amostras de bio-óleo provenientes de amostras de biomassa que receberam adição de K_3PO_4 , o que pode indicar a redução destas classes de compostos oxigenados [204-206]. As duas bandas seguintes, situadas entre 3000 e 2900 cm^{-1} , estão associadas ao estiramento de ligações C-H em cadeias alifáticas, enquanto a banda em aproximadamente 2850 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligações C-H em aldeídos [177, 204-206]. Essas bandas não apresentam diferenças aparentes para nenhuma das amostras de bio-óleo.

Em aproximadamente 1710 cm^{-1} é possível verificar uma banda, associada geralmente ao estiramento de ligações do tipo C=O em ácidos carboxílicos [204, 206]. Essa banda aparece de forma mais acentuada no espectro do bio-óleo proveniente da biomassa *in natura* em relação as demais amostras, que receberam adição do K_3PO_4 ou tratamento ultrassônico associado à adição do K_3PO_4 . A atenuação dessa banda pode indicar a redução dos ácidos no bio-óleo.

As bandas em aproximadamente 1600 e 1450 cm^{-1} são associadas a vibrações em anéis aromáticos devido ao estiramento de ligações C=C [206]. Estas duas bandas aparecem aprofundadas nos bio-óleos provenientes das amostras de biomassas pré-tratadas ou que recebeu adição do K_3PO_4 , indicando o enriquecimento dos mesmos em compostos aromáticos quando comparados ao bio-óleo proveniente da biomassa *in natura*.

A faixa de 1260 - 1000 cm^{-1} é associada ao estiramento de ligação C-O em ácidos, ésteres, éteres, álcoois e fenóis [205, 206]. É possível notar no espectro do bio-óleo proveniente da biomassa *in natura* uma banda larga neste intervalo, mais acentuada em aproximadamente 1260 cm^{-1} . Essa banda aparece atenuada no bio-óleo das amostras pré-tratadas ou que recebeu adição do K_3PO_4 , apresentando-se ainda intensa em 1260 cm^{-1} , mas perdendo intensidade com a redução do número de onda. Esse efeito pode indicar a diminuição do teor de compostos contendo ligação C-O.

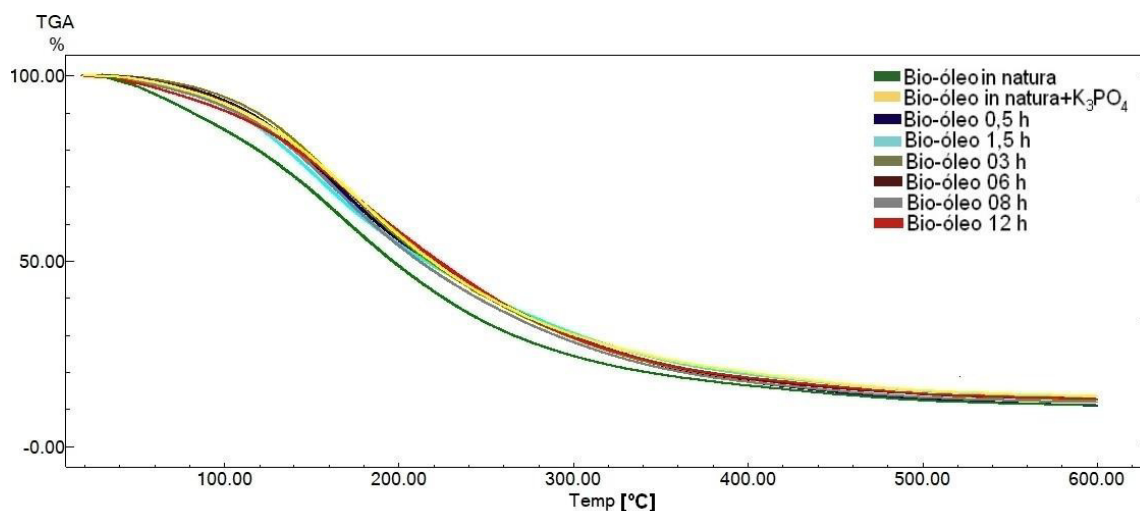
A banda em 800 cm^{-1} está associada vibrações C-H fora do plano em anéis aromáticos (intervalo entre 840 e 700 cm^{-1}) [179, 203, 205]. A acentuação desta banda nos bio-óleos provenientes de amostras de biomassa que receberam pré-tratamento ou apenas adição do K_3PO_4 indica o enriquecimento dos mesmos em compostos aromáticos.

4.3.2. Análises termogravimétricas (TG)

A análise termogravimétrica é uma técnica valiosa para se obter informações acerca das propriedades do bio-óleo, como volatilidade, estabilidade térmica e composição química, uma vez que as perdas de massa medidas dependem da volatilidade e das massas molares dos seus componentes [207].

As curvas termogravimétricas das diferentes amostras de bio-óleo com adição de K_3PO_4 (Figura 15) apresentam perfis similares na faixa de temperatura de 35 °C a 600 °C. Entretanto essas amostras apresentam diferenças quando comparadas com o bio-óleo da biomassa *in natura*.

Figura 15 - Curvas termogravimétricas das diferentes amostras de bio-óleo.



A Tabela 17 compara os valores de perda de massa nas diferentes faixas de temperatura para as amostras de bio-óleo analisadas.

O bio-óleo proveniente da biomassa *in natura* apresenta uma perda de massa acentuada (31,18%) até 150 °C, o que pode ser atribuído a volatilização de compostos de menor massa molecular, como água, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e aldeídos de cadeia curta, furanos e alcenos leves [208, 209], enquanto os bio-óleos obtidos das amostras de biomassa pré-tratadas ou com adição de K_3PO_4 variaram a perda de massa entre 21,68% a 26,02% caracterizando aumento do teor de compostos de maior massa molecular.

Tabela 17: Perda de massa (%) por faixa de temperatura para cada amostra de bio-óleo analisado.

Bio-óleo	Perda de massa (%)			
	30-150 °C	150-400 °C	400-600 °C	Resíduo
<i>In natura</i>	31,18%	52,83%	5,35%	10,64%
<i>In natura</i> +K ₃ PO ₄	21,85%	58,24%	6,35%	13,56%
0,5 h	22,97%	59,70%	6,51%	10,83%
1,5 h	26,02%	54,81%	6,55%	12,62%
03 h	21,68%	60,50%	5,52%	12,29%
06 h	22,31%	59,51%	5,43%	12,75%
08 h	23,84%	58,57%	5,50%	12,08%
12 h	22,36%	58,65%	5,83%	13,16%

Em contraste, a perda de massa na segunda faixa de temperatura, de 150 a 400 °C apresenta um aumento nas amostras submetidas à pré-tratamento. A perda de massa nesta faixa de temperatura geralmente é associada a volatilização de compostos de maior massa molecular, como fenóis, triglicerídeos e levoglucosano [210-212]. Em paralelo à volatilização, acima dos 200 °C ocorre reações de decomposição de compostos de maior massa molecular e baixa volatilidade, como carboidratos e fenóis polissubstituídos, contribuindo para formação de gás e do biocarvão que resultará no resíduo final [208, 210-212].

Quanto ao resíduo final, os bio-óleos provenientes do pré-tratadas da biomassa apresentam maior teor de resíduo, exceto o bio-óleo da biomassa submetida a 0,5 h de pré-tratamento, que apresenta apenas 10,83% de resíduo, valor próximo ao do bio-óleo obtido a partir da biomassa *in natura*. Considerando que a formação do resíduo final (biocarvão secundário) decorre principalmente de reações de polimerização dos compostos presentes no bio-óleo, a presença de compostos de maior massa molecular, como fenóis e carboidratos, por serem mais fixos e permanecerem mais tempo sujeitos às reações secundárias, contribuem para maior formação de resíduo, corroborando com a hipótese de que os bio-óleos proveniente das amostras de biomassa submetidas à adição de K₃PO₄ apresentam menor quantidade de compostos leves [210, 209].

Ren *et al.* [210] compararam a composição e comportamento de amostras de bio-óleo obtidos a partir de biomassa de pinho (*Pinus taeda*) *in natura* e pré-

tratadas por torrefação. O bio-óleo proveniente da amostra de biomassa pré-tratada apresentou menor teor de compostos de baixa massa molecular. Quanto ao comportamento termogravimétrico, o bio-óleo proveniente da biomassa pré-tratada apresentou menor perda de massa até 200 °C e maior teor de resíduo final quando comparado ao proveniente da amostra *in natura*, fenômeno atribuído à maior quantidade de compostos de alta massa molecular e menor teor de fração de baixa massa molecular.

4.3.3. Cromatografia gasosa / espectrometria de massas (GC/MS)

A caracterização dos compostos presentes nas amostras foi obtida a partir da comparação dos perfis de fragmentação dos compostos frente a Biblioteca NIST 08, sendo identificadas diversas classes de compostos como fenóis, ácidos, cetonas, aldeídos entre outros. Com a finalidade de avaliar o efeito do ultrassom e do sal de K₃PO₄ sobre a composição do bio-óleo de vagem de feijão caupi foi realizado a quantificação de alguns dos compostos fenólicos e ácidos carboxílicos presentes na amostra. Os perfis das amostras foram semelhantes, porém a intensidades dos picos foram diferentes entre elas. As Figuras 15 e 16 apresentam os cromatogramas das diferentes amostras de bio-óleo. Para melhor visualização da separação dos picos e distribuição dos compostos os cromatogramas foram divididos em duas regiões, sendo a 1ª região (Figura 16) de 7 a 29 minutos e a 2ª região (Figura 17) de 29 a 50 minutos.

Todos os compostos fenólicos identificados nas amostras de bio-óleo foram detectados nos primeiros 30 minutos de análise, já a maioria dos compostos ácidos estão presentes na segunda faixa de análise. A Figura 17 apresenta a 2ª região dos cromatogramas, delimitada de 29 a 50 minutos. Nessa faixa foram detectados os ácidos palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e esteárico (C18:0).

Figura 16: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos diferentes bio-óleos (1ª região).

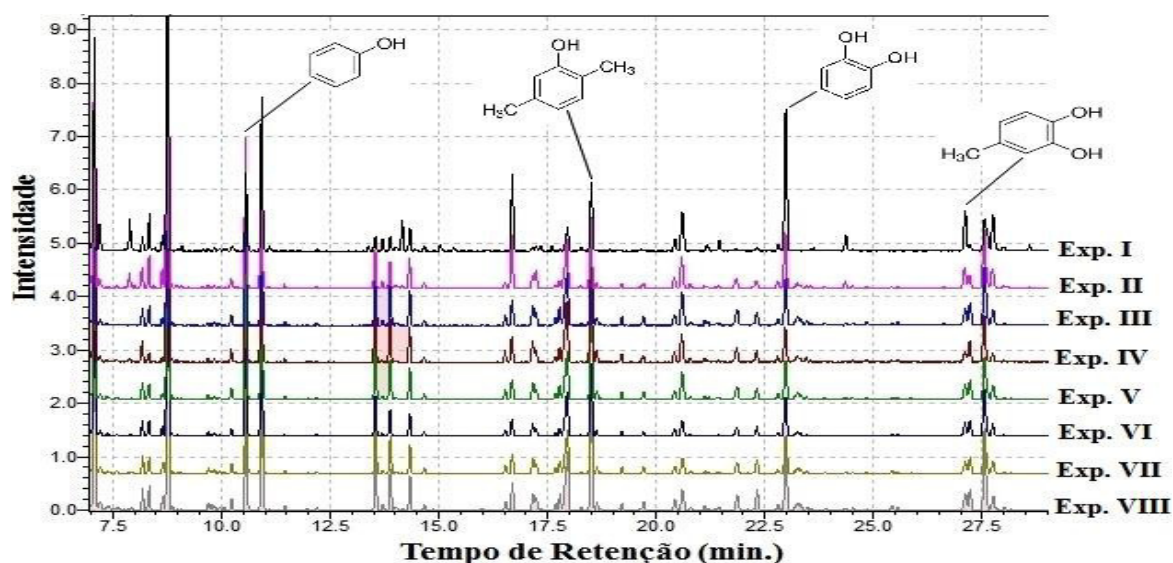
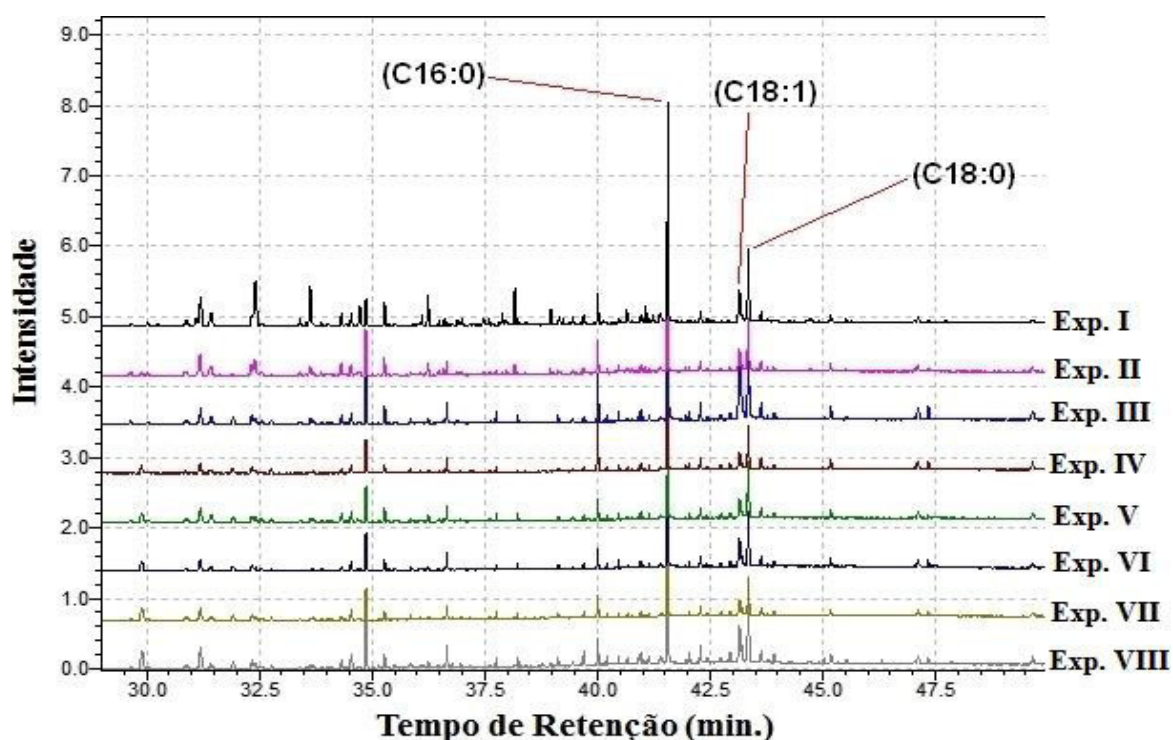


Figura 17: Cromatogramas de Íons Totais (TIC) expandidos dos diferentes bio-óleos (2ª região).



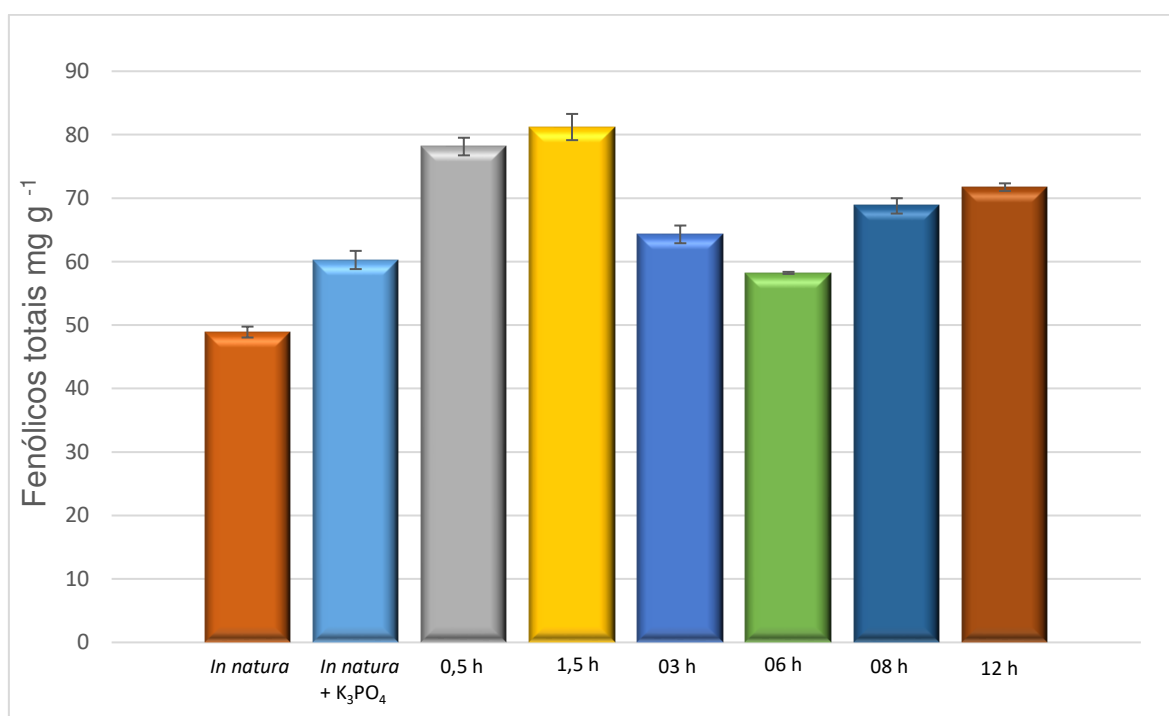
Foram utilizados 23 padrões (15 compostos fenólicos e 8 ácidos) para a quantificação nas amostras de bio-óleo. Os padrões de compostos fenólicos utilizados foram fenol, o-cresol, p-cresol, m-cresol, 4-etilfenol, 3,5-dimetilfenol, guaiacol, 2,5-dimetilfenol, 4-metoxifenol, o-catecol, resorcinol, 4-metilcatecol, 2,6-

dimetoxifenol, eugenol e 3,4-dihidroxibenzaldeído. Os padrões de ácidos utilizados foram ácido sórbico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmitoléico, ácido palmítico, ácido linoleico, ácido oleico e ácido esteárico.

Após a identificação dos picos referentes a cada um dos compostos analisados nas amostras de bio-óleo, as curvas de calibração foram utilizadas para a quantificação dos compostos nas amostras.

Quando analisadas separadamente, as diferentes amostras de bio-óleo exibiram composição similar, apresentando, entretanto, diferença nos teores dos componentes. A Figura 18 apresenta o teor total dos compostos fenólicos analisados para cada bio-óleo.

Figura 18: Teor dos compostos fenólicos analisados (mg g^{-1}) em cada amostra de bio-óleo.



Comparando as amostras é possível notar que a simples adição de K_3PO_4 causou o aumento da concentração dos compostos fenólicos, passando de $48,90 \text{ mg g}^{-1}$ no bio-óleo da amostra *in natura* para $60,26 \text{ mg g}^{-1}$ no bio-óleo da biomassa adicionada de K_3PO_4 , um aumento de 23,2 % de compostos fenólicos no bio-óleo, o que evidencia o efeito catalítico do sal sobre a produção seletiva de compostos fenólicos. Esse dado corrobora a análise por FTIR, que indicou maior

teor de compostos aromáticos nos bio-óleos obtidos de amostras de biomassa adicionadas de K_3PO_4 . Quando comparadas com as amostras anteriores, as amostras submetidas ao pré-tratamento ultrassônico associado a adição de K_3PO_4 apresentam uma tendência de aumento do teor de fenólicos nas amostras com 0,5 e 1,5 h de tratamento, sendo esta última a que apresenta o melhor rendimento em compostos fenólicos, $81,21 \text{ mg g}^{-1}$.

Após este período, nas amostras com 3 e 6 h de pré-tratamento, o teor de fenólicos apresenta um decréscimo em relação a amostra de 1,5 h, sendo que a amostra com 6 h de tratamento apresenta o menor teor de fenólicos entre as amostras com adição de K_3PO_4 , apresentando apenas $58,22 \text{ mg g}^{-1}$, porém mesmo assim a concentração de fenólicos excede a amostra de bio-óleo *in natura*. As amostras submetidas a maiores tempos de pré-tratamento, 8 e 12 h, apresentam novamente uma tendência de crescimento nos teores de fenólicos, $68,78 \text{ mg g}^{-1}$ e $71,74 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente. Os dados contendo a concentração de cada composto fenólico quantificado encontra-se no Anexo C.

Esse comportamento condiz com o observado na análise de teor de lignina (item 4.1.6) onde as biomassas submetidas ao tratamento ultrassônico apresentam inicialmente um decréscimo nos teores de lignina total em relação à biomassa *in natura*, alcançando o menor teor à 1,5 h de pré-tratamento, para então apresentar gradativo aumento. Essa diminuição se deve à fragmentação da estrutura macromolecular da lignina sob ação do tratamento ultrassônico, principalmente pela clivagem homolítica de ligações do tipo β -O-4 e α -O-4 entre as unidades formadoras [75, 215]. Os fragmentos gerados não são considerados na determinação de lignina total, uma vez que a biomassa passa por uma etapa de extração em Soxhlet antes da análise de teor de lignina, que acaba por remove-los. Entretanto, durante o processo de pirólise esses fragmentos continuam presentes, contribuindo para o aumento do teor de compostos fenólicos no bio-óleo produzido. Com a continuidade do tratamento ultrassônico, esses fragmentos de lignina tendem a sofrer reações de condensação, formando moléculas de maior massa molecular [75, 216]. Essa lignina condensada possui estrutura diferente da lignina nativa, apresentando ligações tipo β - β' , β -5' e 5-5', mais estáveis, em detrimento das ligações tipo β -O-4 e α -O-4 [217, 218]. Essa diferença estrutural pode influenciar no comportamento durante a pirólise.

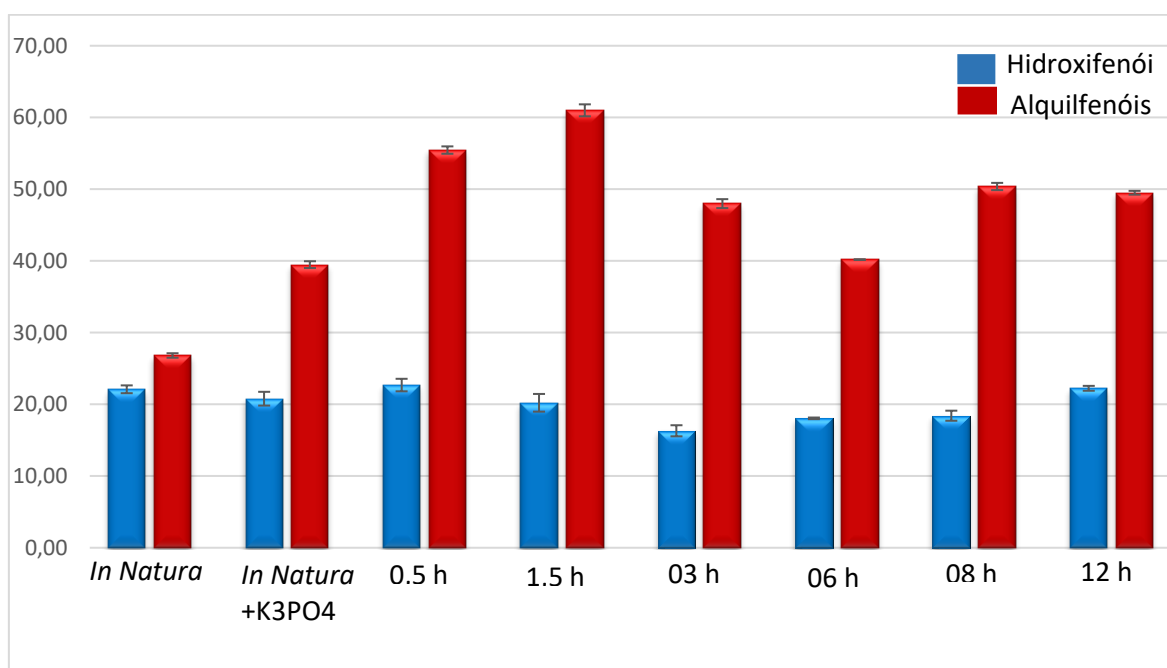
A presença do K_3PO_4 favorece a quebra dos carboidratos em compostos de menor massa molecular, contribuindo para formação de biogás, além de favorecer a formação de fenóis e derivados a partir da celulose e hemicelulose, contribuindo para o enriquecimento do bio-óleo em compostos fenólicos [219]. No caso das biomassas submetidas ao tratamento ultrassônico, além do efeito catalítico, a desestruturação da matriz lignocelulósica causada pelo ultrassom permite a decomposição mais rápida desta, bem como a liberação mais rápida dos voláteis gerados, reduzindo o tempo de residência e diminuindo a possibilidade de reações secundárias de fragmentação, acarretando no enriquecimento do bio-óleo em compostos fenólicos.

Os trabalhos reportados na literatura [85, 144] que utilizam a impregnação de K_3PO_4 em ultrassom realizam o processo em média de 12 h, neste trabalho é possível constatar que este não é o melhor tempo para o uso de ultrassom, pois em apenas 1,5 h são alcançadas as maiores concentrações de fenóis no bio-óleo.

Neste trabalho os compostos fenólicos foram classificados como alquilfenóis, compostos fenólicos cuja o radical se apresenta na forma de cadeia alquílica, e hidroxifenóis cuja o radical apresenta-se de forma oxigenada.

A Figura 19 apresenta a distribuição de alquilfenóis e hidroxifenóis presentes em cada amostra de bio-óleo.

Figura 19: Teor dos alquilfenóis e hidroxifenóis analisados ($mg\ g^{-1}$) nas amostras de bio-óleo.



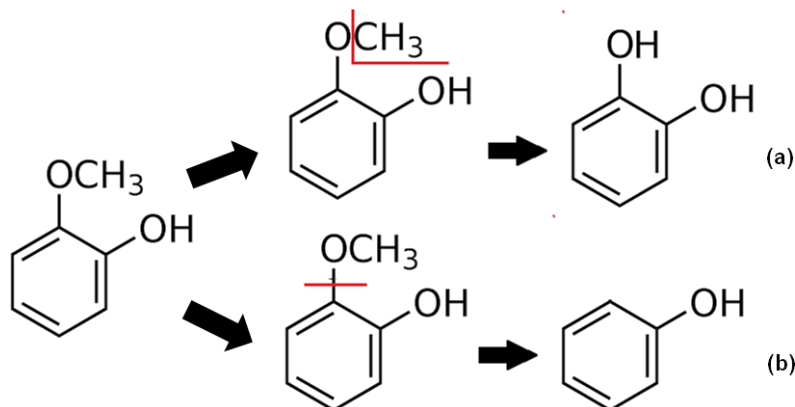
Quando comparados os bio-óleos provenientes das biomassas *in natura* e *in natura* com adição de K_3PO_4 , é possível notar que a simples a adição do sal provoca um aumento significativo no teor de alquilfenóis em relação aos hidroxifenóis. Esse efeito é potencializado com o tratamento ultrassônico, obtendo maior rendimento de alquilfenóis com 1,5 h de sonicação, conforme pode ser observado na tabela 18.

Tabela 18: Razão entre alquilfenóis e hidroxifenóis presentes nas amostras de bio-óleo analisadas.

Bio-óleo	Razão A/H
In natura	1,21
In natura + K_3PO_4	1,90
0,5 h	2,44
1,5 h	3,02
3 h	2,94
6 h	2,23
8 h	2,74
12 h	2,23

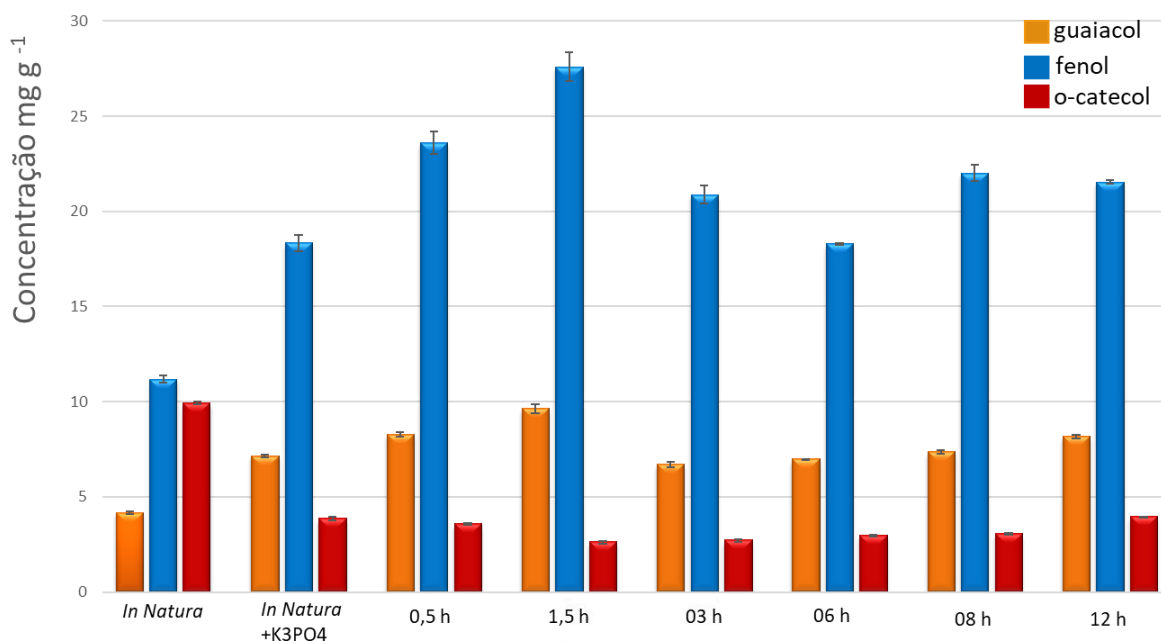
A maior desestruturação da biomassa pelo tratamento ultrassônico favorece os mecanismos de formação de compostos fenólicos através da lignina. As rotas que compreendem a desmetoxilação e a desmetilação de compostos como guaiacol foram apresentadas por Ojha *et al.* [220] como principal mecanismo de produção de alquilfenóis e catecois. Estas rotas são apresentadas de forma simplificada na figura 20.

Figura 20: Reações de desmetilação (a) e desmetoxilação (b) do guaiacol.



Considerando o guaiacol a molécula precursora do fenol e do o-catecol, a Figura 21 compara o teor destes três compostos nas amostras de bio-óleo.

Figura 21: Teores de guaiacol, fenol e o-catecol (mg g^{-1}) nas amostras de bio-óleo



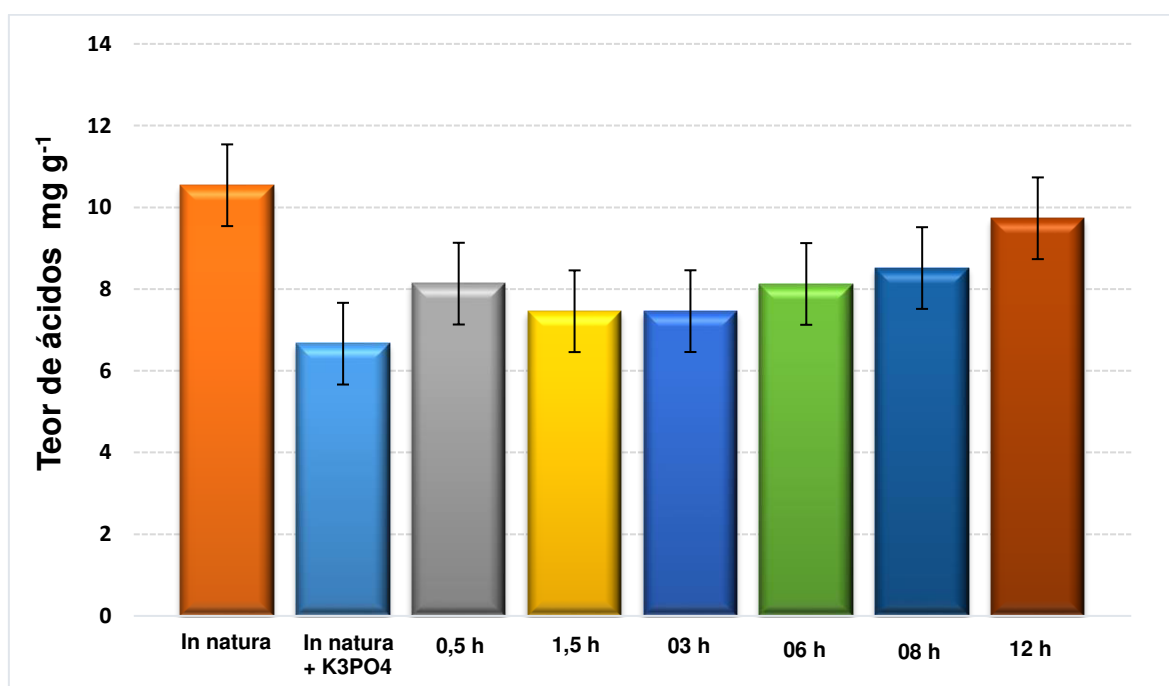
Comparando as amostras de bio-óleo proveniente da biomassa *in natura* e *in natura* com adição de K_3PO_4 é possível notar um aumento significativo nos teores de fenol e guaiacol, acompanhado de uma redução drástica do teor de o-catecol. Esse aumento na formação de fenol em detrimento da formação de o-catecol sugere que o K_3PO_4 inibe o mecanismo de desmetilação, que origina o o-catecol a partir do guaiacol, mas tem pouco efeito sobre o mecanismo de desmetoxilação que origina o fenol.

Esse efeito é potencializado pelo pré-tratamento ultrassônico, se apresentando com maior intensidade na amostra submetida a 1,5 h de sonicação. Entretanto todas as amostras submetidas ao pré-tratamento ultrassônico apresentam maiores teores de fenol e guaiacol e teor inferior de o-catecol quando comparadas ao bio-óleo da biomassa *in natura*. Acima de 1,5h de sonicação houve uma diminuição da concentração de fenol sugerindo que a desestruturação da lignina foi maior proporcionando assim uma maior quebra durante a pirólise, aumentando o rendimento de bio-gás durante o processo de pirólise.

Os ácidos graxos encontrados no bio-óleo são provenientes da decomposição de triglicerídeos presentes na biomassa, sendo encontrados na biomassa sob a forma de tri-ésteres de glicerol. Durante o processo de pirólise ocorre a quebra destes ésteres com a formação de glicerol e ácidos graxos [221, 222]. Desta forma, bio-óleos provenientes de biomassas com baixo teor de óleo, como a utilizada neste trabalho (aproximadamente 0,7%), devem apresentar um baixo teor de ácidos graxos.

Dentre os padrões de ácidos graxos utilizados neste trabalho foram identificados e quantificados nas amostras de bio-óleo apenas 7, os ácidos sórbico, láurico, mirístico, palmitoléico, palmítico, oleico e esteárico, sendo os ácidos palmítico e esteárico os mais abundantes nas amostras. A Figura 22 apresenta os teores de ácidos graxos encontrados nas amostras de bio-óleo analisadas.

Figura 22: Teor dos ácidos analisados (mg g^{-1}) presentes nas amostras de bio-óleo.



A concentração de cada ácido analisado é apresentada em Tabela no Anexo D.

Comparando as amostras *in natura* e *in natura* + K₃PO₄ é possível notar que a simples adição de K₃PO₄ causa uma redução significativa da concentração dos ácidos graxos, de 10,54 mg g^{-1} no bio-óleo da amostra *in natura* para 6,66 mg g^{-1}

g⁻¹ no bio-óleo da biomassa adicionada de K₃PO₄. Lu *et al.* [144], em estudo sobre o efeito dos sais de potássio sobre comportamento pirolítico da madeira de álamo, identificaram a redução dos teores de ácidos graxos com o aumento da concentração de potássio na amostra.

Analisando as amostras que receberam o pré-tratamento ultrassônico associado à adição do K₃PO₄ também é possível notar a redução dos teores de ácidos graxos em comparação ao bio-óleo proveniente da biomassa *in natura*, porém o uso do ultrassom não acentua o decréscimo dos compostos ácidos.

Essa redução no teor dos ácidos presentes nas amostras de bio-óleo pode ser atribuída à decomposição dos mesmos através de reações de descarboxilação por ação catalítica do K₃PO₄, dando origem moléculas de menor massa molecular, como hidrocarbonetos, fenóis, cetonas, além de CO₂ e água [223-225]

A diminuição do teor de ácidos no bio-óleo é uma característica desejável, uma vez que sua presença contribui para a baixa densidade energética do bio-óleo em comparação aos combustíveis fósseis, torna-o corrosivo e favorecendo reações catalíticas que diminuem a estabilidade do bio-óleo diminuindo seu tempo de validade [129, 130].

5. CONCLUSÕES

O trabalho permitiu caracterizar a biomassa de vagem de feijão caupi, que se mostrou como um material lignocelulósico com baixos teores de cinzas, óleo e proteínas, características interessantes para sua utilização como matéria-prima para pirólise. A biomassa de vagem de feijão caupi apresentou ainda 15,56% de lignina, principal fonte de compostos fenólicos no bio-óleo.

O pré-tratamento ultrassônico realizado ocasionou mudanças na estrutura da biomassa, que passou a apresentar morfologia mais porosa, menor recalcitrância e facilidade de volatilização, o que pode ser evidenciado pela redução do resíduo final na análise de TG e pelo menor rendimento em biocarvão durante as pirólises.

Todas as amostras que receberam a adição de K_3PO_4 apresentaram diminuição no rendimento de bio-óleo quando comparadas a amostra *in natura*, de 12,6% para valores entre 6 e 7,4%. As amostras que receberam tratamento ultrassônico apresentaram redução do rendimento em biocarvão, apresentando valores entre 21,9 e 23,8%, enquanto as amostras *in natura* e *in natura* com a adição de K_3PO_4 apresentaram respectivamente 28,3 e 27,5%, indicando que o tratamento ultrassônico facilita a decomposição térmica da biomassa.

A partir da análise cromatográfica dos bio-óleos foi possível observar que mesmo períodos curtos de pré-tratamento ultrassônico (0,5 h) os bio-óleos gerados apresentam maior eficiência em termos de concentração de compostos fenólicos quando comparados à amostra *in natura*, o que não justifica os longos períodos citados em outros trabalhos usados como referência, em geral 12 h de tratamento.

A melhor condição de pré-tratamento é obtida com 1,5h de ultrassom, apresentado aumento no teor de compostos fenólicos de 48,90 mg g⁻¹ no bio-óleo proveniente da biomassa *in natura* para 81,21 mg g⁻¹, além do pré-tratamento apresentar uma redução no teor de ácidos nas amostras.

6. REFERÊNCIAS

- [01] Goldemberg, J. Biomassa E Energia. *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 582–587.
- [02] Pomeranz, K. Introduction: World History and Environmental History. In *The Environment and World History*; Burke, E., & Pomeranz, K., Ed.; University of California Press: California, 2009; p 384.
- [03] Paiva, A. N. A. P. A Importância Dos Produtos Petroquímicos Na Vida Actual L. *Bol. da Soc. Port. Quim.* **2003**, 89, 67–74.
- [04] Pimentel, F. *O Fim da Era do Petróleo e a Mudança do Paradigma Energético Mundial: Perspectivas e Desafios para a Atuação Diplomática Brasileira*; Brasília, 2011.
- [05] Silva, R. W. D. C.; Paula, B. L. De. Causa do Aquecimento Global: Antropogênica versus Natural. *Change* **2009**, 5 (1), 42–49.
- [06] Tuck, C. O.; Pérez, E.; Horváth, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M. Valorization of Biomass : Deriving More Value from Waste. *Science* **2012**, 337, 695–699.
- [07] Lal, R. Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security. *Science* **2004**, 304 (5677), 1623–1627.
- [08] Silva, K. J. D.; Rocha, M. M.; Menezes Júnior, J. A. N. Socioeconomia. In *A Cultura do Feijão Caupi No Brasil*; Bastos, E. A., Ed.; Embrapa: Teresina-PI, 2016; Vol. 1; p 68
- [09] Cordella, M.; Torri, C.; Adamiano, A.; Fabbri, D.; Barontini, F.; Cozzani, V. Bio-Oils from Biomass Slow Pyrolysis: A Chemical and Toxicological Screening. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 231–232, 26–35.
- [10] Ward, J.; Rasul, M. G.; Bhuiya, M. M. K. Energy Recovery from Biomass by Fast Pyrolysis. *Procedia Eng.* **2014**, 90, 669–674.

- [11] Kim, J. S. Production, Separation and Applications of Phenolic-Rich Bio-Oil - A Review. *Bioresour. Technol.* **2015**, 178, 90–98.
- [12] Karnjanakom, S.; Guan, G.; Asep, B.; Du, X.; Hao, X.; Yang, J.; Samartd, C.; Abudula, A. A Green Method to Increase Yield and Quality of Bio- Oil: Ultrasonic Pretreatment of Biomass and Catalytic Upgrading of Bio-Oil over Metal (Cu, Fe And/or Zn)/g-Al₂O₃. *RSC Adv.* **2015**, 5, 83494–83503.
- [13] Cherpozat, L.; Loranger, E.; Daneault, C. Ultrasonic Pretreatment Effects on the Bio-Oil Yield of a Laboratory-Scale Slow Wood Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**.
- [14] Gomes, L. F. S.; de Souza, S. N. M.; Bariccatti, R. A. Biodiesel Produzido com Óleo de Frango. *Acta Sci. - Technol.* **2008**, 30 (1), 57–62.
- [15] Rodrigues, J. R. From the Mill to a Biorefinery. The Sugar Factory as an Industrial Enterprise for the Generation of Biochemicals and Biofuels. *Quim. Nova* **2011**, 34 (7), 1242–1254.
- [16] Sadaka, S.; Boateng, A. A. Pyrolysis and Bio-Oil. *Agric. Nat. Resour.* **2009**, 1–6.
- [17] Amorim, A. C.; Júnior, J. de L.; Resende, K. T. Biodigestão Anaeróbia de Dejetos de Caprinos Obtidos nas Diferentes Estações do Ano. *Eng. Agrícola* **2004**, 24 (1), 16–24.
- [18] De Barcellos, L.; Pereira, R. Biodiesel de Sebo Bovino: Um Estudo Bibliométrico. *Sist. Gestão* **2015**, 10 (1), 82–95.
- [19] Buckeridge, M. S., Santos, W. D., Souza, A. P. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. In *Bioetanol da cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*; Cortez, L. A. B., Ed.; Edgard Blucher: São Paulo, 2010; p 365-380.

- [20] Alonso, D. M.; Wettstein, G.; Dumesic, J. A. Bimetallic Catalysts for Upgrading of Biomass to Fuels and Chemicals. *Chem Soc Rev.* **2012**, 41, 8075-8098.
- [21] Santos, F.A.; Queiróz, J.H.; De; Colodette, J.L.; Fernandes, S.A.; Guimarães, V. M.; Resende, S.T. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Química Nova* **2012**, 35, 1004-1010
- [22] Silva, R.; Haraguchi, S.K.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F. Aplicações de Fibras Lignocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos. *Química Nova* **2009**, 32, 661-671
- [23] Farinas, C. S. A Parede Celular Vegetal E as Enzimas Envolvidas na sua Degradação. Embrapa Instrumental. **2011**, Documentos 54,13p
- [24] Rabelo, S. C. Avaliação de Desempenho de Pré-Tratamento Com Peróxido de Hidrogênio Alcalino Para a Hidrólise Enzimática de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP,2007.
- [25] Gutmanis, G. Modulação do Gene UGP e Análise das Alterações na Composição dos Carboidratos da Parede Celular Primária e Secundária de *Nicotiana Tabacum* e *Eucalyptus Grandis*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2008.
- [26] Silva, D. J.; D'Almeida, M.L.O. Nanocristais de Celulose. *O Papel.* **2009**, 70 (7), 34–52.
- [27] Zhang, Y. H. P. Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology.* **2008**, 35, 367–375.

- [28] D'Almeida, M.L.O. Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos. In *Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*; D'Almeida, M.L.O., Ed.; SENAI/IPT: São Paulo, 1988; Vol. 1; p 55
- [29] Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. Lignin Biosynthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, *54*, 519–546.
- [30] Demirbas, A. Biomass Feedstocks. In *Biofuels*; 2009; pp 45–85.
- [31] Saliba, E. D. O. S.; Rodriguez, N. M.; Moraes, S. A. L. De; Veloso, D. P. Ligninas – Métodos de Obtenção e Caracterização Química. *Ciência Rural*. **2001**, *31* (5), 917–928.
- [32] Barbosa, L. C. A.; Maltha, C. R.; Silva, V. L.; Colodette, J. L. Determinação da Relação Siringila/Guaiacila da Lignina em Madeiras de Eucalipto por Pirólise Acoplada à Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas (PI - CG/EM). *Quim. Nova*. **2008**, *31* (8), 2035–2041.
- [33] Santos, H. F. Análise Conformacional de Modelos de Lignina. *Quim. Nova*. **2001**, *24* (4), 480–490.
- [34] Zayed, H.; Sahu, J. N.; Boyce, A. N.; Faruq, G. Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: An Overview on Feedstocks and Technological Approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *66*, 751–774.
- [35] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 1126–1140.
- [36] Zheng, Y.; Zhao, J.; Xu, F.; Li, Y. Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biogas Production. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2014**, *42*, 35–53.

- [37] Appels, L.; Impe, J. Van; Dewil, R. Oxidizing Agents and Organic Solvents as Pretreatment for Anaerobic Digestion. *Biogas Prod. Pretreat. Methods Anaerob. Dig.* **2012**, 199–214.
- [38] Travaini, R.; Marangon-Jardim, C.; Colodette, J. L.; Morales-Otero, M.; Bolado-Rodríguez, S. Chapter 7 – Ozonolysis. In *Pretreatment of Biomass*; 2015; pp 105–135.
- [39] Pingali, S. V.; Urban, V. S.; Heller, W. T.; McGaughey, J.; O'Neill, H.; Foston, M.; Myles, D. A.; Ragauskas, A.; Evans, B. R. Breakdown of Cell Wall Nanostructure in Dilute Acid Pretreated Biomass. *Biomacromolecules* **2010**, 11 (9), 2329–2335.
- [40] Bensah, E. C.; Mensah, M. Chemical Pretreatment Methods for the Production of Cellulosic Ethanol: Technologies and Innovations. *Int. J. Chem. Eng.* **2013**, 2013.
- [41] Kim, J. S.; Lee, Y. Y.; Kim, T. H. A Review on Alkaline Pretreatment Technology for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 42–48.
- [42] Lawoko, M. Lignin Polysaccharide Networks in Softwood and Chemical Pulps: Characterisation, Structure and Reactivity. *KTH Chem. Sci. Eng.* **2005**, 3–45.
- [43] Zhao, X.; Cheng, K.; Liu, D. Organosolv Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Hydrolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, 82 (5), 815–827.
- [44] Zhang, K.; Pei, Z.; Wang, D. Organic Solvent Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuels and Biochemicals: A Review. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 21–33.

- [45] Brodeur, G.; Yau, E.; Badal, K.; Collier, J.; Ramachandran, K. B.; Ramakrishnan, S. Chemical and Physicochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *Enzyme Res.* **2011**, *2011*, 1–17.
- [46] Liebert, T.; Heinze, T. Interaction of Ionic Liquids with Polysaccharides 5. Solvent and Reaction Media for the Modification of Cellulose. *Bioresources* **2008**, *3* (2), 576–601.
- [47] Rabemanolontsoa, H.; Saka, S. Various Pretreatments of Lignocellulosics. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 83–91.
- [48] Lenihan, P.; Orozco, A.; O'Neill, E.; Ahmad, M. N. M.; Rooney, D. W.; Walker, G. M. Dilute Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (2), 395–403.
- [49] Tan, H.; Wang, S. Experimental Study of the Effect of Acid-Washing Pretreatment on Biomass Pyrolysis. *J. Fuel Chem. Technol.* **2009**, *37* (6), 668–672.
- [50] Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (8), 3713–3729.
- [51] Misson, M.; Haron, R.; Fadhzir, M.; Kamaroddin, A.; Aishah, N.; Amin, S. Pretreatment of Empty Palm Fruit Bunch for Production of Chemicals via Catalytic Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (11), 2867–2873.
- [52] Soares, P. A.; Rossell, C. E. V. Conversão Da Celulose Pela Tecnologia Organosolv; 2004; pp 29.
- [53] Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. J. Fundamentals of Biomass Pretreatment by Fractionation. Aqueous Pretreat. Plant Biomass Biol. *Chem. Convers. to Fuels Chem.* **2013**, 201–222.

- [54] De Wild, P. J.; Huijgen, W. J. J.; Heeres, H. J. Pyrolysis of Wheat Straw-Derived Organosolv Lignin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 93, 95–103.
- [55] Singh, L. K.; Chaudhary, G.; Majumder, C. B.; Ghosh, S. Utilization of Hemicellulosic Fraction of Lignocellulosic Biomaterial for Bioethanol Production. *Adv. Appl. Sci. Res. Pelagia Res. Libr.* **2011**, 2 (5), 508–521.
- [56] Pandey, K.; Pitman, A. FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2003**, 52 (3), 151–160.
- [57] Mackulak, T.; Prousek, J.; Svorc, L.; Drtil, M. Increase of Biogas Production from Pretreated Hay and Leaves Using Wood-Rotting Fungi. *Chem. Pap.* **2012**, 66 (7), 649–653.
- [58] Vasco-Correa, J.; Ge, X.; Li, Y. Chapter 24 - Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass A2 - Mussatto, Solange I. BT - Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery. In *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*; Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 561–585.
- [59] Chandra Rajak, R.; Banerjee, R. Enzymatic Delignification: An Attempt for Lignin Degradation from Lignocellulosic Feedstock. *Rsc Adv.* **2015**, 5 (92), 75281–75291.
- [60] Kuila, A.; Mukhopadhyay, M.; Tuli, D. K.; Banerjee, R. Accessibility of Enzymatically Delignified Bambusa Bambos for Efficient Hydrolysis at Minimum Cellulase Loading: An Optimization Study. *Enzyme Res.* **2011**, 2011, 1-8.
- [61] Sindhu, R.; Pandey, A. Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass – An Overview. *Bioresour. Technol.* **2016**, 199, 76–82.

- [62] Yang, X.; Zeng, Y.; Ma, F.; Zhang, X.; Yu, H. Effect of Biopretreatment on Thermogravimetric and Chemical Characteristics of Corn Stover by Different White-Rot Fungi. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (14), 5475–5479.
- [63] Kratky, L.; Jirout, T. Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (3), 391–399.
- [64] Shen, J.; Wang, X.-S.; Garcia-Perez, M.; Mourant, D.; Rhodes, M. J.; Li, C.-Z. Effects of Particle Size on the Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass. *Fuel* **2009**, *88* (10), 1810–1817.
- [65] Bernatoviciute, R.; Juodeikiene, G., Effect of some extrusion variables on the swelling properties of rye extrudates, Proceedings of 4th International Congress 'Flour-Bread 07' and 6th Croatian Congress of Cereal Technologists, Opatija, 24-27 October 2007.
- [66] Hjorth, M.; Gränitz, K.; Adamsen, A. P. S.; Møller, H. B. Extrusion as a Pretreatment to Increase Biogas Production. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (8), 4989–4994.
- [67] Luengo, C. A.; Felfli, F. E. F.; Bezzon, G. Pirólise E Torrefação de Biomassa. In *Biomassa para Energia*; 2008; pp 1–27.
- [68] Bergman, P. C. a.; Kiel, J. H. a. Torrefaction for Biomass Upgrading. *Proc. 14th Eur. Biomass Conf. Paris, Fr.* **2005**, No. October, 17–21.
- [69] Zheng, A.; Zhao, Z.; Chang, S.; Huang, Z.; Wang, X.; He, F.; Li, H. Effect of Torrefaction on Structure and Fast Pyrolysis Behavior of Corncobs. *Bioresour. Technol.* **2013**, *128*, 370–377.
- [70] Stelte, W. Steam Explosion for Biomass Pre-Treatment. *Danish Technol. Inst.* **2013**, 1–15.

[71] Wang, H.; Srinivasan, R.; Yu, F.; Steele, P.; Li, Q.; Mitchell, B. Effect of Acid, Alkali, and Steam Explosion Pretreatments on Characteristics of Bio-Oil Produced from Pinewood. *Energy and Fuels* **2011**, 25 (8), 3758–3764.

[72] Hong, S. M.; Park, J. K.; Lee, Y. O. Mechanisms of Microwave Irradiation Involved in the Destruction of Fecal Coliforms from Biosolids. *Water Res.* **2004**, 38 (6), 1615–1625.

[73] Piyasena, P.; Dussault, C.; Koutchma, T.; Ramaswamy, H. S.; Awuah, G. B. Radio Frequency Heating of Foods: Principles, Applications and Related Properties-a Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2003**, 43 (6), 587–606.

[74] Bussemaker, M. J.; Zhang, D. Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (10), 3563–3580.

[75] Sul'man, E. M.; Sul'man, M. G.; Prutenskaya, E. a. Effect of Ultrasonic Pretreatment on the Composition of Lignocellulosic Material in Biotechnological Processes. *Catal. Ind.* **2011**, 3 (1), 28–33.

[76] Yang, W.; Ajapur, V. K.; Krishnamurthy, K.; Feng, H.; Yang, R.; Rababah, T. M. Expedited Extraction of Xylan from Corncob by Power Ultrasound. *Int. J. Agric. Biol. Eng.* **2009**, 2 (4), 76–83.

[77] Ly, H. V.; Kim, S. S.; Woo, H. C.; Choi, J. H.; Suh, D. J.; Kim, J. Fast Pyrolysis of Macroalga *Saccharina Japonica* in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor for Bio-Oil Production. *Energy* **2015**, 93, 526–534.

[78] Shen, J.; Wang, X.-S.; Garcia-Perez, M.; Mourant, D.; Rhodes, M. J.; Li, C.-Z. Effects of Particle Size on the Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass. *Fuel* **2009**, 88 (10), 1810–1817.

- [79] Ganesapillai, M.; Manara, P.; Zabaniotou, A. Effect of Microwave Pretreatment on Pyrolysis of Crude Glycerol-Olive Kernel Alternative Fuels. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *110* (February), 287–295.
- [80] Ginsburg, E.; Kinsley, M. D.; Quitral, a. The Power of Ultrasound. *Adm. Radiol. J.* **1998**, *17* (5), 17–20.
- [81] Lorimer, J. P.; Mason, T. J. Sonochemistry-The Physical Aspects. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16* (3), 239–274.
- [82] Gogate, P. R.; Sutkar, V. S.; Pandit, A. B. Sonochemical Reactors: Important Design and Scale up Considerations with a Special Emphasis on Heterogeneous Systems. *Chem. Eng. J.* **2011**, *166* (3), 1066–1082.
- [83] Chemat, F.; Rombaut, N.; Sicaire, A. G.; Meullemiestre, A.; Fabiano-Tixier, A. S.; Abert-Vian, M. Ultrasound Assisted Extraction of Food and Natural Products. Mechanisms, Techniques, Combinations, Protocols and Applications. A Review. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, 540–560
- [84] Ur Rehman, M. S.; Kim, I.; Chisti, Y.; Han, J. I. Use of Ultrasound in the Production of Bioethanol from Lignocellulosic Biomass. *Energy Educ. Sci. Technol. Part A Energy Sci. Res.* **2013**, *30* (2), 1391–1410.
- [85] Zhang, Z., Lu, Q., Ye, X., Xiao, L., Dong, C., Liu, Y. Selective Production of Phenolic-rich Bio-oil from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Comparison of K_3PO_4 , K_2HPO_4 , and KH_2PO_4 . *BioResources*. **2014**, *4* (3), 4050–4062.
- [86] Mahadevan, R.; Adhikari, S.; Shakya, R.; Dayton, D. C.; Lehrich, M.; Taylor, S. Effect of Alkali and Alkaline Earth Metals on in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass – A Micro-Reactor Study. *Energy & Fuels* **2016**, *30* (4), 3045–3056.
- [87] Teófilo, E. M.; Paiva, J. B.; Filho, S. M. Polinização Artificial Em Feijão Caupi (*Vigna Unguiculata* (L.) Walp). *Ciência e Agrotecnologia.* **1975**, *25* (1), 220–223.

- [88] Freire Filho, F. R. Feijão-caupi no Brasil: produção, melhoramento genético, avanços e desafios, 1ª ed.; Embrapa Meio-Norte: Teresina, 2011.
- [89] Andrade Júnior, A. S.; Santos, A. A.; Sobrinho, C. A.; Bastos, E. A.; Melo, F. B.; Viana, F. M. P.; Freire Filho, F. R.; Carneiro, J. S.; Rocha, M. M.; Cardoso, M. J.; Silva, P. H. S.; Ribeiro, V. Q. Cultivo do Feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp), 2ª ed.; Embrapa Meio-Norte: Teresina, 2002.
- [90] FAO (2015). FAOSTAT. Crops. Cow peas, dry. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E>. Acesso em 19 de março de 2017.
- [91] Neto, M. C.; Bartels, P. G. Dry Matter Partitioning of Cowpea (*Vigna Unguiculata* (L.) Walp.) Under Water Deficit Conditions. *Veg. Rep.* **1992**, No. 12, 167–170.
- [92] Dahmardeh, M.; Ghanbari, A.; Syasar, B.; Ramrodi, M. Intercropping Maize (*Zea Mays* L.) and Cow Pea (*Vigna Unguiculata* L.) as a Whole-Crop Forage.pdf. *J. Food, Agric. Environ.* **2009**, 7 (2), 505–509.
- [93] Silvério, F. O.; Barbosa, L. C. A.; Piló-Veloso, D. A Pirólise como Técnica Analítica. *Quim. Nova* **2008**, 31 (6), 1543–1552.
- [94] Schwarzingher, C.; Hintersteiner, I.; Schwarzingher, B.; Buchberger, W.; Moser, B. Analytical Pyrolysis in the Determination of the Aging of Polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, 113, 315–322.
- [95] Grinins, J.; Andersons, B.; Biziks, V.; Andersone, I.; Dobeles, G. Analytical Pyrolysis as an Instrument to Study the Chemical Transformations of Hydrothermally Modified Wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, 103, 36–41.
- [96] Yin, C. Microwave-Assisted Pyrolysis of Biomass for Liquid Biofuels Production. *Bioresour. Technol.* **2012**, 120 (May), 273–284.

- [97] Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C. Pyrolysis: Characteristics of Biomass and Biomass Components. *Fuel* **1996**, 75 (8), 987–998.
- [98] Zabaniotou, A.; Rovas, D.; Delivand, M. K.; Francavilla, M.; Libutti, A.; Cammerino, R.; Monteleone, M. Conceptual Vision of Bioenergy Sector Development in Mediterranean Regions Based on Decentralized Thermochemical Systems. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **2017**, 23 (October), 33–47.
- [99] Jahirul, M. I.; Rasul, M. G.; Chowdhury, A. A.; Ashwath, N. Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review. *Energies* **2012**, 5 (12), 4952–5001.
- [100] Jung, S.-H.; Kim, J.-S. Production of Biochars by Intermediate Pyrolysis and Activated Carbons from Oak by Three Activation Methods Using CO₂. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, 107, 116–122.
- [101] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 57, 1126–1140.
- [102] Shinya, Y., Yokihiko, M.; The Asian Biomass Handbook: A Guide for Biomass Production and Utilization. Japan Institute of Energy. http://www.jie.or.jp/biomass/AsiaBiomassHandbook/English/All_E-080917.pdf. Acessado em 18 julho 2016.
- [103] Maschio, G.; Koufopoulos, C.; Lucchesi, A. Pyrolysis, a Promising Route for Biomass Utilization. *Bioresour. Technol.* **1992**, 42 (3), 219–231.
- [104] de Wildt, P. Biomass pyrolysis for chemicals. Ph.D. Dissertation, University of Groningen, Groningen, 2011.
- [105] Shakorow, A. M. Operating and Performance Gasification Process Parameters. *Int. J. Sci. Res.* **2016**, 5 (6), 1768–1775.

- [106] Onay, O.; Kockar, O. M. Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed. *Renew. Energy* **2003**, 28 (15), 2417–2433.
- [107] Almeida, M. B. B. de. Bio-óleo a partir da Pirólise rápida, térmica ou catalítica, da Palha da Cana-de-Açúcar e seu co-processamento com Gasóleo em craqueamento catalítico. Dissertação de Mestrado, Universidade de Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- [108] Akhtar, J.; Saidina Amin, N. A Review on Operating Parameters for Optimum Liquid Oil Yield in Biomass Pyrolysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16 (7), 5101–5109.
- [109] Bridgwater, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy* **2012**, 38, 68–94.
- [110] Collard, F. X.; Blin, J. A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 38, 594–608.
- [111] Van de Velden, M.; Baeyens, J.; Brems, A.; Janssens, B.; Dewil, R. Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction. *Renew. Energy* **2010**, 35 (1), 232–242.
- [112] Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energy and Fuels* **2006**, 20 (3), 848–889.
- [113] Şensöz, S.; Angin, D. Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on the Product Yields. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99 (13), 5492–5497.
- [114] Basu, P. *Economic Issues of Biomass Energy Conversion*, 2nd ed.; Academic Press: San Diego, CA, 2013.

- [115] Venderbosch, R. H.; Prins, W. Fast Pyrolysis Technology Development. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2010**, 4 (2), 178–208.
- [116] Isahak, W. N. R. W.; Hisham, M. W. M.; Yarmo, M. A.; Yun Hin, T. Y. A Review on Bio-Oil Production from Biomass by Using Pyrolysis Method. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16 (8), 5910–5923.
- [117] Rezende, E. I. P.; Angelo, L. C.; Dos Santos, S. S.; Mangrich, A. S. Biocarvão (Biochar) e Sequestro de Carbono. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, 3 (5), 426–433.
- [118] Liu, W. J.; Jiang, H.; Yu, H. Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (22), 12251–12285.
- [119] Randolph, P.; Bansode, R. R.; Hassan, O. A.; Rehrah, D.; Ravella, R.; Reddy, M. R.; Watts, D. W.; Novak, J. M.; Ahmedna, M. Effect of Biochars Produced from Solid Organic Municipal Waste on Soil Quality Parameters. *J. Environ. Manage.* **2017**, 192, 271–280.
- [120] Tang, J.; Zhu, W.; Kookana, R.; Katayama, A. Characteristics of Biochar and Its Application in Remediation of Contaminated Soil. *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, 116 (6), 653–659.
- [121] Pedroza, M. M.; Souza, J. F.; Vieira, G. E. G.; Bezerra, M. B. D. Bio-Oil and Biogas From the Pyrolysis of Sewage Sludge, and Non-Isothermal Degradation on Usy Zeolite. *Brazilian J. Pet. Gas* **2017**, 11 (3), 149–163.
- [122] Li, Y.; Su, D.; Luo, S.; Jiang, H.; Qian, M.; Zhou, H.; Street, J.; Luo, Y.; Xu, Q. Pyrolysis Gas as a Carbon Source for Biogas Production: Via Anaerobic Digestion. *RSC Adv.* **2017**, 7 (66), 41889–41895.

- [123] Zhang, B.; Xiong, S.; Xiao, B.; Yu, D.; Jia, X. Mechanism of Wet Sewage Sludge Pyrolysis in a Tubular Furnace. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36 (1), 355–363.
- [124] Brownsort, P. A. Biomass Pyrolysis Processes: Review of Scope, Control and Variability. *Biomass* **2009**, 38, 1-38.
- [125] Jun, K. W.; Roh, H. S.; Kim, K. S.; Ryu, J. S.; Lee, K. W. Catalytic Investigation for Fischer–Tropsch Synthesis from Bio-Mass Derived Syngas. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 259 (2), 221–226.
- [126] Kim, J. S. Production, Separation and Applications of Phenolic-Rich Bio-Oil - A Review. *Bioresour. Technol.* **2015**, 178, 90–98.
- [127] Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y. Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Convers. Manag.* **2007**, 48 (1), 87–92.
- [128] Mamaeva, A.; Tahmasebi, A.; Tian, L.; Yu, J. Microwave-Assisted Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass for Production of Phenolic-Rich Bio-Oil. *Bioresour. Technol.* **2016**, 211 (Isesce), 382–389.
- [129] Pollard, A. S.; Rover, M. R.; Brown, R. C. Characterization of Bio-Oil Recovered as Stage Fractions with Unique Chemical and Physical Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, 93, 129–138.
- [130] Czernik, S.; Bridgwater, a V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* **2004**, 18 (2), 590–598.
- [131] Wang, S. High-Efficiency Separation of Bio-Oil. In *Biomass Now - Sustainable Growth and use*; Matovic, M. D., Ed.; InTech, 2013; p 523.
- [132] Lin, R. W. Removal of Water from Bio-Oil. Google Patents 2011.

- [133] Özçimen, D. An Approach to the Characterization of Biochar and Bio-Oil, Yildiz Technical University: Turkey, 2013.
- [134] Effendi, A.; Gerhauser, H.; Bridgwater, A. V. Production of Renewable Phenolic Resins by Thermochemical Conversion of Biomass: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 2092–2116.
- [135] Wang, S.; Gu, Y.; Liu, Q.; Yao, Y.; Guo, Z.; Luo, Z.; Cen, K. Separation of Bio-Oil by Molecular Distillation. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90* (5), 738–745.
- [136] Mullen, C. A.; Boateng, A. A.; Mihalcik, D. J.; Goldberg, N. M. Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed. *Energy and Fuels* **2011**, *25* (11), 5444–5451.
- [137] Casoni, A. I.; Zunino, J.; Piccolo, M. C.; Volpe, M. A. Valorization of Rhizoclonium Sp. Algae via Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2016**, *216*, 302–307.
- [138] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 4044–4098.
- [139] Adam, J.; Antonakou, E.; Lappas, A.; Stöcker, M.; Nilsen, M. H.; Bouzga, A.; Hustad, J. E.; Øye, G. In Situ Catalytic Upgrading of Biomass Derived Fast Pyrolysis Vapours in a Fixed Bed Reactor Using Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96* (1-3), 93–101.
- [140] Rozanska, X.; van Santen, R. A. Reaction Mechanisms in Zeolite Catalysis. *ChemInform* **2004**, *35* (26), 49.
- [141] Kabir, G.; Hameed, B. H. Recent Progress on Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass to High-Grade Bio-Oil and Bio-Chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *70* (January), 945–967.

- [142] Lim, X. Y.; Andrésen, J. M. Pyro-Catalytic Deoxygenated Bio-Oil from Palm Oil Empty Fruit Bunch and Fronds with Boric Oxide in a Fixed-Bed Reactor. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92* (9), 1796–1804.
- [143] Pütün, E. Catalytic Pyrolysis of Biomass: Effects of Pyrolysis Temperature, Sweeping Gas Flow Rate and MgO Catalyst. *Energy* **2010**, *35* (7), 2761–2766.
- [144] Lu, Q.; Zhang, Z.; Yang, X.; Dong, C.; Zhu, X. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Impregnated with K₃PO₄ to Produce Phenolic Compounds: Analytical Py-GC/MS Study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 139–145.
- [145] Wang, Z.; Wang, F.; Cao, J.; Wang, J. Pyrolysis of Pine Wood in a Slowly Heating Fixed-Bed Reactor: Potassium Carbonate versus Calcium Hydroxide as a Catalyst. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91* (8), 942–950.
- [146] Jia, L. U. O.; Jie, L. I.; Danfeng, S.; Ling, H. E.; Dongmei, T.; Changwei, H. U. Catalytic Pyrolysis of Pubescens to Phenols over Ni / C Catalyst. *Sci. China Chem.* **2010**, *53* (7), 1487–1491.
- [147] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. *Determination of Ash in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP)*; Golden, Colorado, 2008.
- [148] Hames, B.; Scarlata, C.; Sluiter, A. *Determination of Protein Content in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP)*; Golden, Colorado, 2008.
- [149] Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. *Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP)*; Golden, Colorado, 2008.
- [150] Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; NREL, D. C. *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass (LAP)*; Golden, Colorado, 2008.

- [151] Métodos Físico-Químicos Para Análise de Alimentos, 4th ed.; Zenebon, O., Pascuet, N. S., Tiglea, P., Eds.; Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 2008.
- [152] Bhardwaj, S. K.; Dwivedi, K.; Agarwal, D. D. A Review: GC Method Development and Validation. *Int. J. Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *6* (1), 1–7.
- [153] Brito, N. M.; Junior, O. D. P. A.; Polese, L.; RIBEIRO, M. L. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. *Pestic. R.Ecotoxicol. e Meio Ambient.* **2003**, *13*, 129–146.
- [154] Carpenter, D.; Westover, T. L.; Czernik, S.; Jablonski, W. Biomass Feedstocks for Renewable Fuel Production: A Review of the Impacts of Feedstock and Pretreatment on the Yield and Product Distribution of Fast Pyrolysis Bio-Oils and Vapors. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 384–406.
- [155] Abraham, R.; George, J.; Thomas, J.; Yusuff, K. K. M. Physicochemical Characterization and Possible Applications of the Waste Biomass Ash from Oleoresin Industries of India. *Fuel* **2013**, *109*, 366–372.
- [156] Paula, L. E. de R.; Trugilho, P. F.; Napoli, A.; Bianchi, M. L. Characterization of Residues from Plant Biomass for Use in Energy Generation. *Cerne* **2011**, *17* (2), 237–246.
- [157] Parry, M. M.; Kato, M. do S. A.; Carbalho, J. G. de. Macronutrientes Em Caupi Cultivado Sob Duas Doses de Fósforo Em Diferentes épocas de Plantio. *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **2008**, *12* (3), 236–242.
- [158] Oh, S. J.; Choi, G. G.; Kim, J. S. Fast Pyrolysis of Corn Stover Using ZnCl_2 : Effect of Washing Treatment on the Furfural Yield and Solvent Extraction of Furfural. *Energy* **2015**, *88*, 697–702.
- [159] Braz, C. E. M. Caracterização de biomassa lignocelulósica para uso em processos térmicos de geração de energia. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2014

- [160] Biswas, B.; Pandey, N.; Bisht, Y.; Singh, R.; Kumar, J.; Bhaskar, T. Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, Wheat Straw, Rice Straw and Rice Husk. *Bioresour. Technol.* **2016**.
- [161] Fuentes, M. E.; Nowakowski, D. J.; Kubacki, M. L.; Cove, J. M.; Bridgeman, T. G.; Jones, J. M. Survey of Influence of Biomass Mineral Matter in Thermochemical Conversion of Short Rotation Willow Coppice. *J. Energy Inst.* **2008**, *81* (4), 234–241.
- [162] Gomes, B. L.; Martelli, F. H.; Silva, W. T. L. Caracterização Físico-Química E Morfológica de Biomassa de Capim- Elefante, capim-Mombaça.brachiaria, Sorgo- Embrapa E Bagaço de Cana-de-Açucar. *Agroindustrial Waste Manag.* **2013**.
- [163] Zhou, X.; Broadbelt, L. J.; Vinu, R. Mechanistic Understanding of Thermochemical Conversion of Polymers and Lignocellulosic Biomass. In *Thermochemical Process Engineering*; Van Geem, K., Ed.; Academic Press: Cambridge, 2016; Vol. 1; p 414.
- [164] Chua, M. G. S.; Wayma, M. Characterization of Autohydrolysis Aspen (P. Tremuloides) Lignins. Part 1. Composition and Molecular Weight Distribution of Extracted Autohydrolysis Lignin. *Can. J. Chem.* **1979**, *57* (14), 1141–1149.
- [166] Melzer, M.; Blin, J.; Bensakhria, A.; Valette, J.; Broust, F. Pyrolysis of Extractive Rich Agroindustrial Residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104* (November), 448–460.
- [167] Mullen, C. A.; Boateng, A. A. Production and Analysis of Fast Pyrolysis Oils from Proteinaceous Biomass. *Bioenergy Res.* **2011**, *4* (4), 303–311.
- [168] Zhang, J.; Song, Y.; Wang, B.; Zhang, X.; Tan, T. Biomass to Bio-Ethanol: The Evaluation of Hybrid Pennisetum Used as Raw Material for Bio-Ethanol Production Compared with Corn Stalk by Steam Explosion Joint Use of Mild Chemicals. *Renew. Energy* **2016**, *88*, 164–170.

- [169] Chen, J.; Liang, J.; Wu, S. Lignin-Rich Biomass of Cotton by-Products for Biorefineries via Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2016**, *218*, 402–409.
- [170] Hammer, N. L.; Garrido, R. A.; Starceвич, J.; Coe, C. G.; Satrio, J. A. Two-Step Pyrolysis Process for Producing High Quality Bio-Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (43), 10629–10637.
- [171] Moon, S. J.; Eom, I. Y.; Kim, J. Y.; Kim, T. S.; Lee, S. M.; Choi, I. G.; Choi, J. W. Characterization of Lignin-Rich Residues Remaining after Continuous Super-Critical Water Hydrolysis of Poplar Wood (*Populus Albaglandulosa*) for Conversion to Fermentable Sugars. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102* (10), 5912–5916.
- [172] Yasuda, S.; Fukushima, K.; Kakehi, A. Formation and Chemical Structures of Acid-Soluble Lignin I: Sulfuric Acid Treatment Time and Acid-Soluble Lignin Content of Hardwood. *J. Wood Sci.* **2001**, *47* (1), 69–72.
- [173] Salazar, R. F. dos S.; Silva, M. L. C. P. da. *Caracterização da Palha de Milho e Avaliação do Processo ORGANOSOLV ALCELL*; Lorena, São Paulo, 2005.
- [174] Chang, C.-C.; Wan, S.-W. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39* (12), 1543–1548.
- [175] Ferrer, A.; Alciaturi, C.; Faneite, A.; Ríos, J. Analyses of Biomass Fibers by XRD, FT-IR, and NIR. In *Analytical Techniques and Methods for Biomass*; Vaz Jr., S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 45–83.
- [176] Azizan, A.; Sidek, N. S.; Hanafi, F.; Mokti, N.; Zaharudin, S.; Shafaei, N. S. M. Fourier Transform Infrared Resonance Interpretation on Pretreated *Acacia Auriculiformis*, *Melastoma Malabathricum* and *Leucaena Leucocephala*. *Int. J. Appl. Eng. Res.* **2016**, *11* (20), 10048–10051.

- [177] Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; Wiley: New York, 2004
- [178] Sun, X. F.; Xu, F.; Sun, R. C.; Fowler, P.; Baird, M. S. Characteristics of Degraded Cellulose Obtained from Steam-Exploded Wheat Straw. *Carbohydr. Res.* **2005**, *340* (1), 97–106.
- [179] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, 3th ed.; Thomson Learning: Washington, 2001
- [180] Belen, A.; Maria, M.; Moretti, D. S.; Bezerra-bussoli, C.; Carreira, C.; Blandino, A.; Gomes, E. Bioresource Technology Evaluation of Microwave-Assisted Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Immersed in Alkaline Glycerol for Fermentable Sugars Production. *Bioresour. Technol.* **2015**, *185*, 316–323.
- [181] Chung, C.; Lee, M.; Kyung, E. Characterization of Cotton Fabric Scouring by FT-IR ATR Spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58*, 417–420.
- [180] Hulleman, H. D.; Hazendonk, J. M. Van; Dam, J. E. G. Van. Determination of Crystallinity in Native Cellulose from Higher Plants with Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **1994**, *261*, 163–172.
- [183] Plácido, J.; Imam, T.; Capareda, S. Evaluation of Ligninolytic Enzymes, Ultrasonication and Liquid Hot Water as Pretreatments for Bioethanol Production. *Bioresour. Technol.* **2015**, *139* (April 2013), 203–208.
- [184] Liang, C. Y.; Marchessault, R. H. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides II - Native Celluloses in the Region from 640 to 1700 cm^{-1} . *J. Polym. Sci.* **1959**, XXXIX, 269–278.
- [185] Aspinall, G. O. *Polysaccharides*; Commonwealth and international library; Pergamon Press, 1970.

- [186] Fatriasari, W.; Syafii, W.; Wistara, N.; Syamsu, K.; Prasetya, B. The Characteristic Changes of Betung Bamboo (*Dendrocalamus Asper*) Pretreated by Fungal Pretreatment. *Int. J. Renew. Energy Dev.* **2014**, *3*, 133–143.
- [187] Sitarz, M.; Rokita, M.; Bułat, K. Infrared Spectroscopy of Different Phosphates Structures. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79*, 722–727.
- [188] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86* (12-13), 1781–1788.
- [189] Shen, D.; Jin, W.; Hu, J.; Xiao, R.; Luo, K. An Overview on Fast Pyrolysis of the Main Constituents in Lignocellulosic Biomass to Valued-Added Chemicals: Structures, Pathways and Interactions. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 761–774.
- [190] Liu, Q.; Wang, S.; Luo, Z.; Cen, K. Catalysis Mechanism Study of Potassium Salts on Cellulose Pyrolysis by Using TGA-FTIR Analysis. *J. Chem. Eng. Japan* **2008**, *41* (12), 1133–1142.
- [191] Suslick, K. S.; Price, G. J. Applications of Ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29* (1), 295–326.
- [192] Sumari, S.; Roesyadi, A.; Sumarno, S. Effects of Ultrasound on the Morphology, Particle Size, Crystallinity, and Crystallite Size of Cellulose. **2013**, *14* (4), 229–239.
- [193] Hideno, A. Comparison of the Thermal Degradation Properties of Crystalline and Amorphous Cellulose, as Well as Treated Lignocellulosic Biomass. *BioResources* **2016**, *11* (3), 6309–6319.
- [194] Sant'Anna, C.; Souza, W. De. Microscopy as a Tool to Follow Deconstruction of Lignocellulosic Biomass. *Curr. Microsc. Contrib. to Adv. Sci. Technol.* **2012**, 639–645.

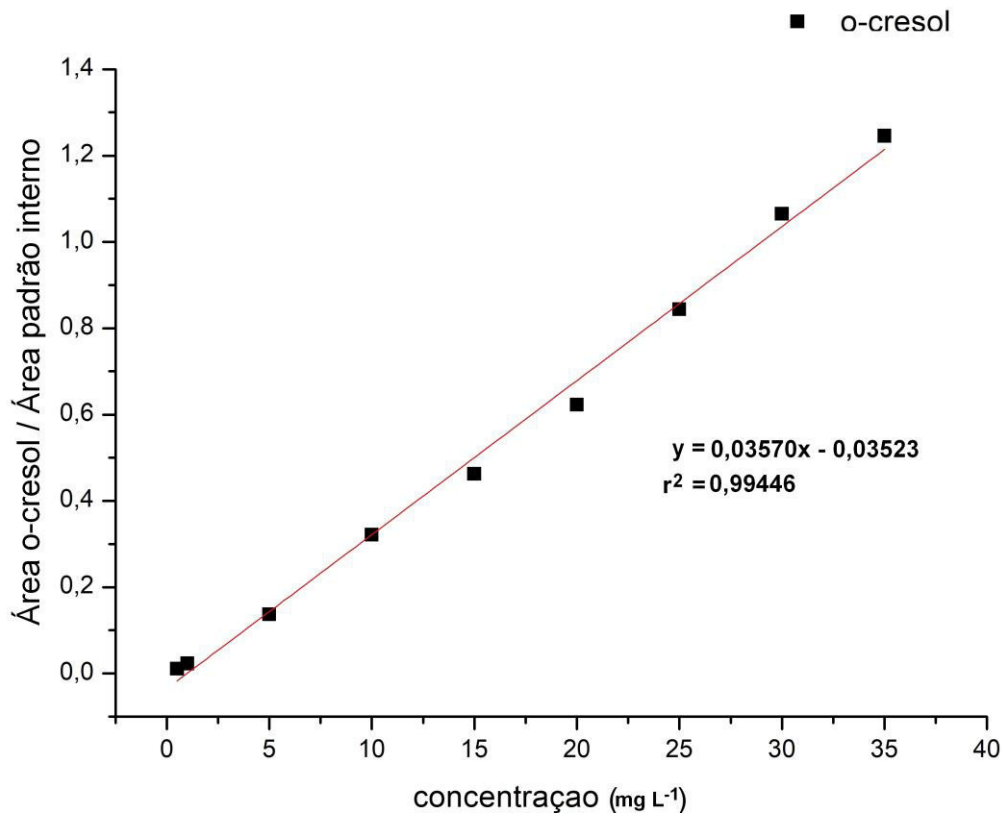
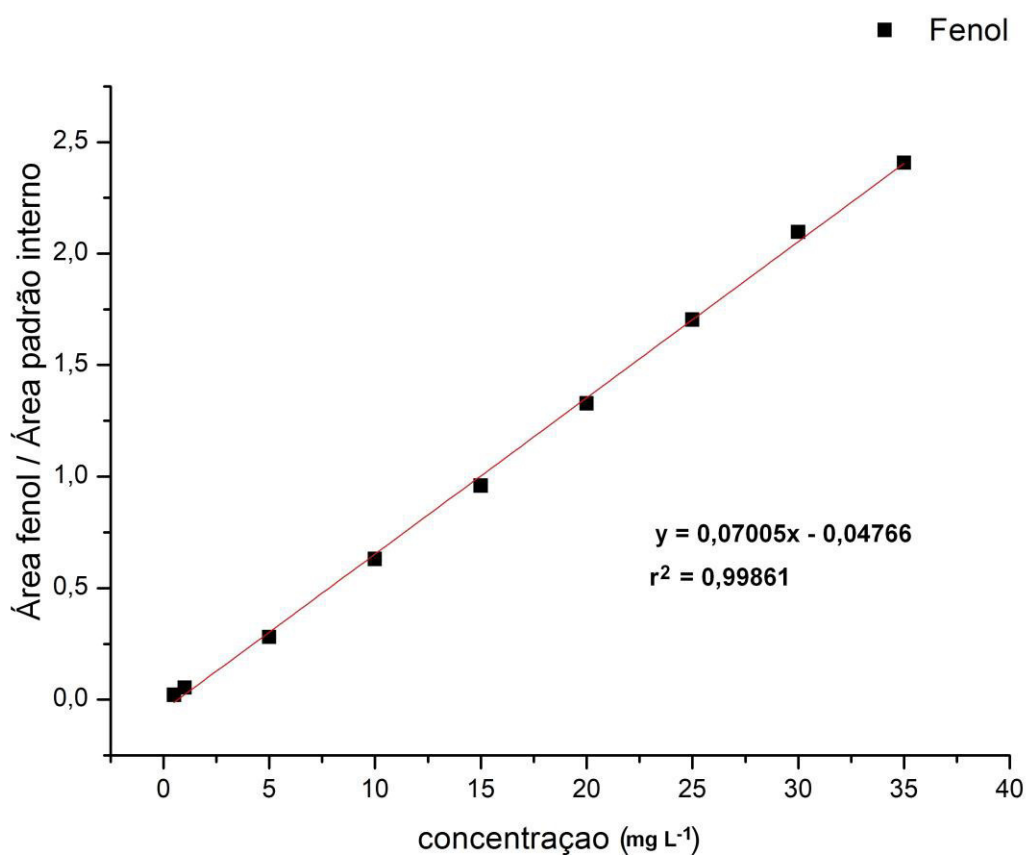
- [195] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T. J. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 1126–1140.
- [196] Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. *Org. Geochem.* **1999**, *30* (12), 1479–1493.
- [197] Bai, X.; Xue, Y. CHAPTER 4 Transport and Secondary Reactions of Depolymerized/Deconstructed Species. In *Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology*; The Royal Society of Chemistry, 2017; pp 57–77.
- [198] Ates, F.; Isikdag, M. A. Evaluation of the Role of the Pyrolysis Temperature in Straw Biomass Samples and Characterization of the Oils by GC/MS. *Energy and Fuels* **2008**, *22* (3), 1936–1943.
- [199] Şensöz, S.; Angin, D. Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius* L.) Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on the Product Yields. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99* (13), 5492–5497.
- [200] Ravikumar, C.; Kumar, P. S.; Subhashni, S. K.; Tejaswini, P. V.; Varshini, V. Microwave Assisted Fast Pyrolysis of Corn Cob, Corn Stover, Saw Dust and Rice Straw: Experimental Investigation on Bio-Oil Yield and High Heating Values. *Sustain. Mater. Technol.* **2017**, *11*, 19–27.
- [201] Auta, M.; Ern, L. M.; Hameed, B. H. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Fixed-Bed Catalytic and Non-Catalytic Empty Fruit Bunch Biomass Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *107*, 67–72.
- [202] Casoni, A. I.; Zunino, J.; Piccolo, M. C.; Volpe, M. A. Valorization of *Rhizoclonium* Sp. Algae via Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis. *Bioresour. Technol.* **2016**, *216*, 302–307.

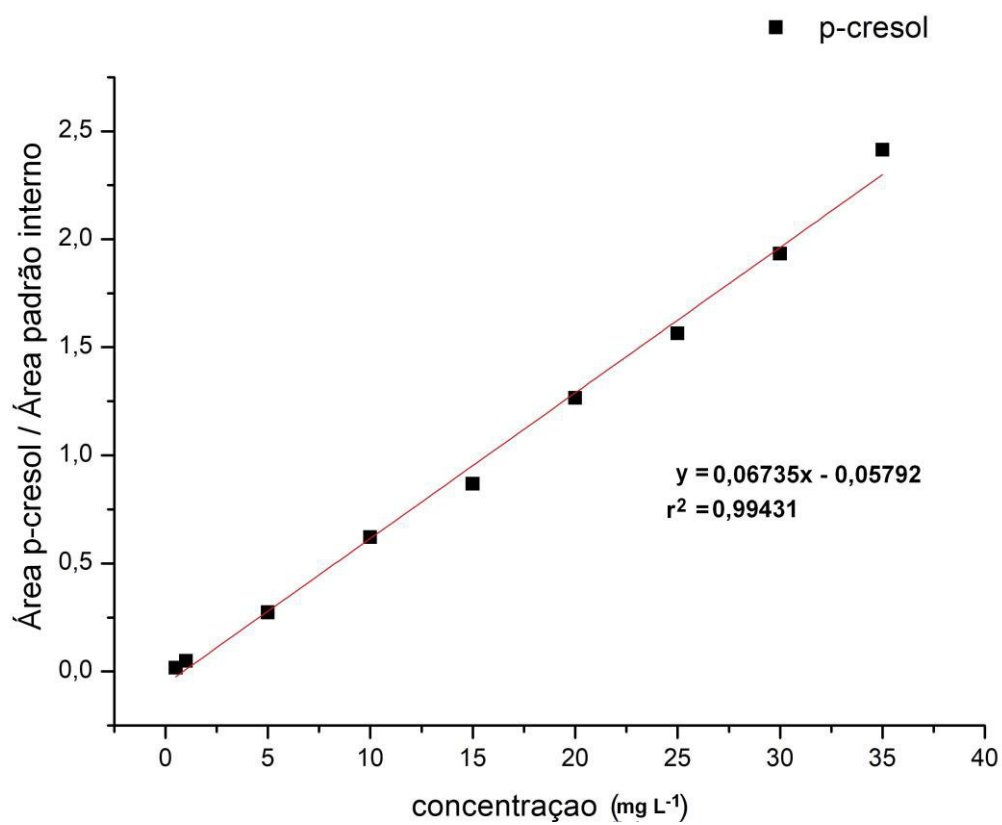
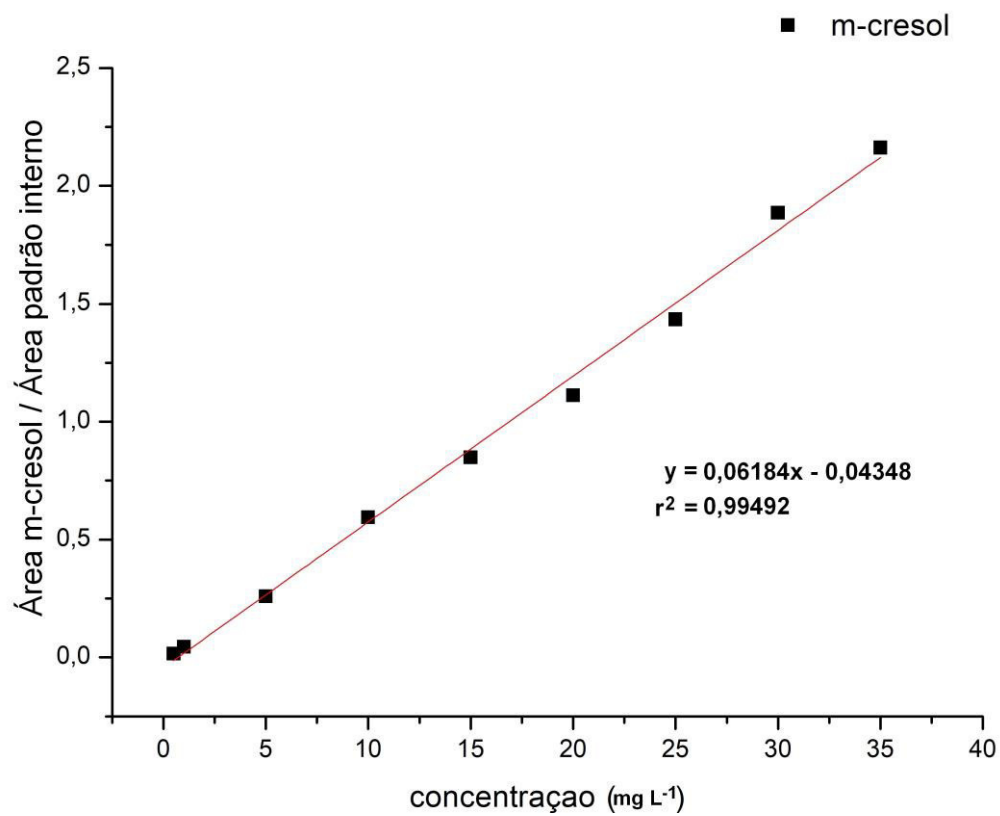
- [203] Zabeti, M.; Nguyen, T. S.; Lefferts, L.; Heeres, H. J.; Seshan, K. Bioresource Technology In Situ Catalytic Pyrolysis of Lignocellulose Using Alkali-Modified Amorphous Silica Alumina. *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 374–381.
- [204] Wang, S.; Liu, Q.; Wang, K.; Guo, X.; Luo, Z.; Cen, K.; Fransson, T. Study on Catalytic Pyrolysis of Manchurian Ash for Production of Bio-Oil. *Int. J. Green Energy* **2010**, *7* (3), 300–309.
- [205] García, T.; Veses, A.; López, J. M.; Puértolas, B.; Pérez-Ramírez, J.; Callén, M. S. Determining Bio-Oil Composition via Chemometric Tools Based on Infrared Spectroscopy. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (10), 8710–8719.
- [206] Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Hoboken, 2005.
- [207] Kanaujia, P. K.; Sharma, Y. K.; Garg, M. O.; Tripathi, D.; Singh, R. Review of Analytical Strategies in the Production and Upgrading of Bio-Oils Derived from Lignocellulosic Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *105*, 55–74.
- [208] Long, T.; Li, M.; Chen, Y.; Zhu, X. Study on Evaporation Characteristics of Bio-Oil and Its Compound Models. *Bioresources* **2014**, *9* (2011), 4242–4252.
- [209] Branca, C.; Di Blasi, C.; Elefante, R. Devolatilization and Heterogeneous Combustion of Wood Fast Pyrolysis Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (4), 799–810.
- [210] Ren, X.; Meng, J.; Moore, A. M.; Chang, J.; Gou, J.; Park, S. Thermogravimetric Investigation on the Degradation Properties and Combustion Performance of Bio-Oils. *Bioresour. Technol.* **2014**, *152*, 267–274.
- [211] Zhang, Y.; Chen, D.; Zhang, D.; Zhu, X. TG-FTIR Analysis of Bio-Oil and Its Pyrolysis/gasification Property. *J. Fuel Chem. Technol.* **2012**, *40* (10), 1194–1199.

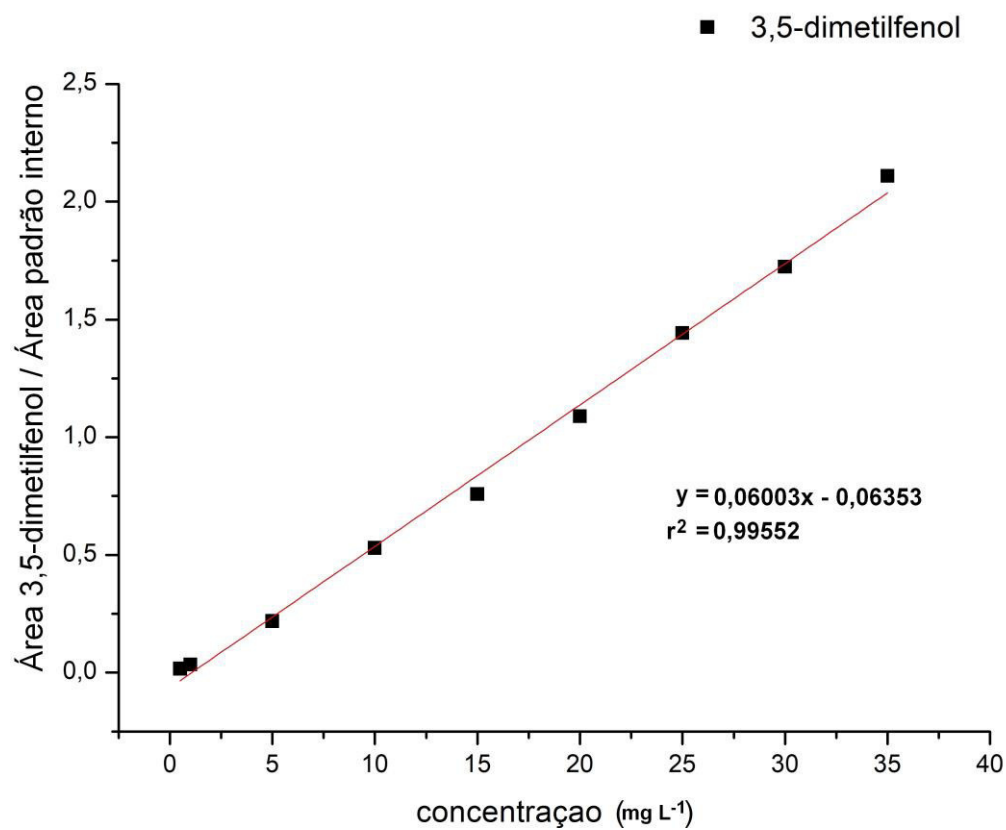
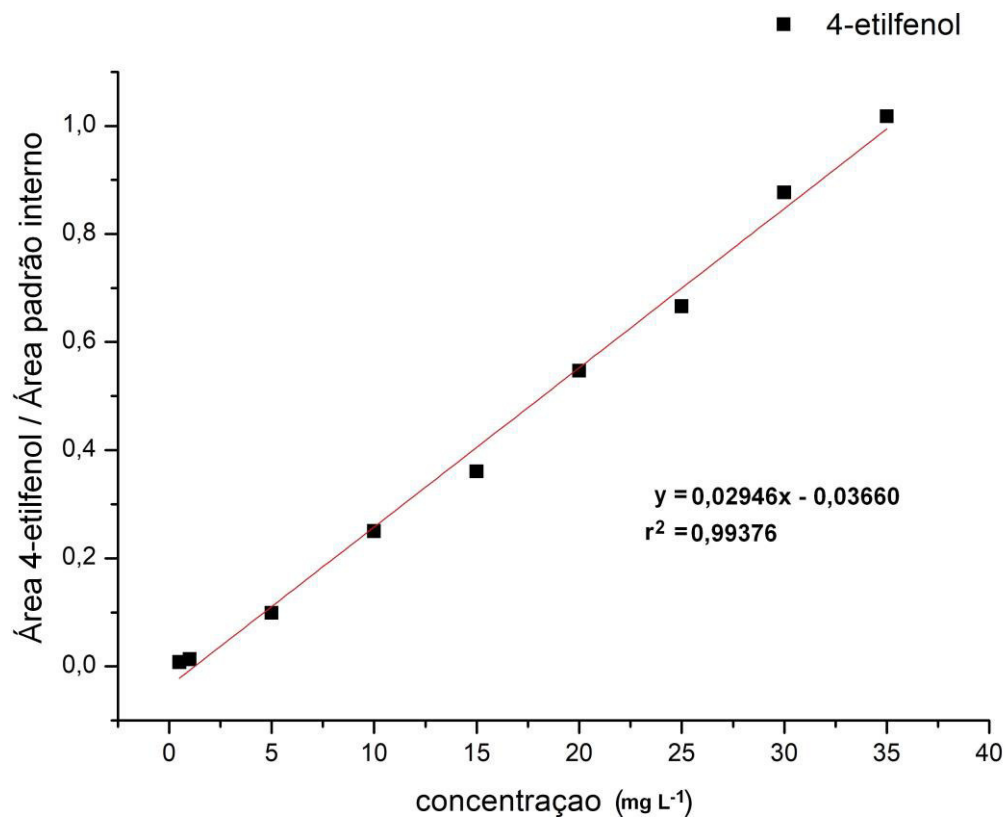
- [212] Mourant, D.; Lievens, C.; Gunawan, R.; Wang, Y.; Hu, X.; Wu, L.; Syed-Hassan, S. S. A.; Li, C. Z. Effects of Temperature on the Yields and Properties of Bio-Oil from the Fast Pyrolysis of Mallee Bark. *Fuel* **2013**, *108*, 400–408.
- [213] Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, 5th ed.; Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S., Eds.; Editora da Unicamp: Campinas, SP, 2006.
- [214] Lanças, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análise, 1st ed.; RiMa: São Carlos, SP, 2004.
- [215] Sun, R. C.; Tomkinson, J. Comparative Study of Lignins Isolated by Alkali and Ultrasound-Assisted Alkali Extractions from Wheat Straw. *Ultrason. Sonochem.* **2002**, *9* (2), 85–93.
- [216] García, A.; González Alriols, M.; Labidi, J. Evaluation of the Effect of Ultrasound on Organosolv Black Liquor from Olive Tree Pruning Residues. *Bioresour. Technol.* **2012**, *108*, 155–161.
- [217] Tolbert, A.; Akinosho, H.; Khunsupat, R. Characterization and Analysis of the Molecular Weight of Lignin for Biorefining Studies. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2014**, *8* (6), 836–856.
- [218] Holtman, K. M.; Chang, H. M.; Jameel, H.; Kadla, J. F. Quantitative ^{13}C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques. *J. Wood Chem. Technol.* **2006**, *26* (1), 21–34.
- [219] Nowakowski, D. J.; Jones, J. M. Uncatalysed and Potassium-Catalysed Pyrolysis of the Cell-Wall Constituents of Biomass and Their Model Compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *83* (1), 12–25.
- [220] Ojha, D. K.; Vijju, D.; Vinu, R. *Fast Pyrolysis Kinetics of Alkali Lignin: Evaluation of Apparent Rate Parameters and Product Time Evolution*; Elsevier Ltd, 2017; Vol. 241.

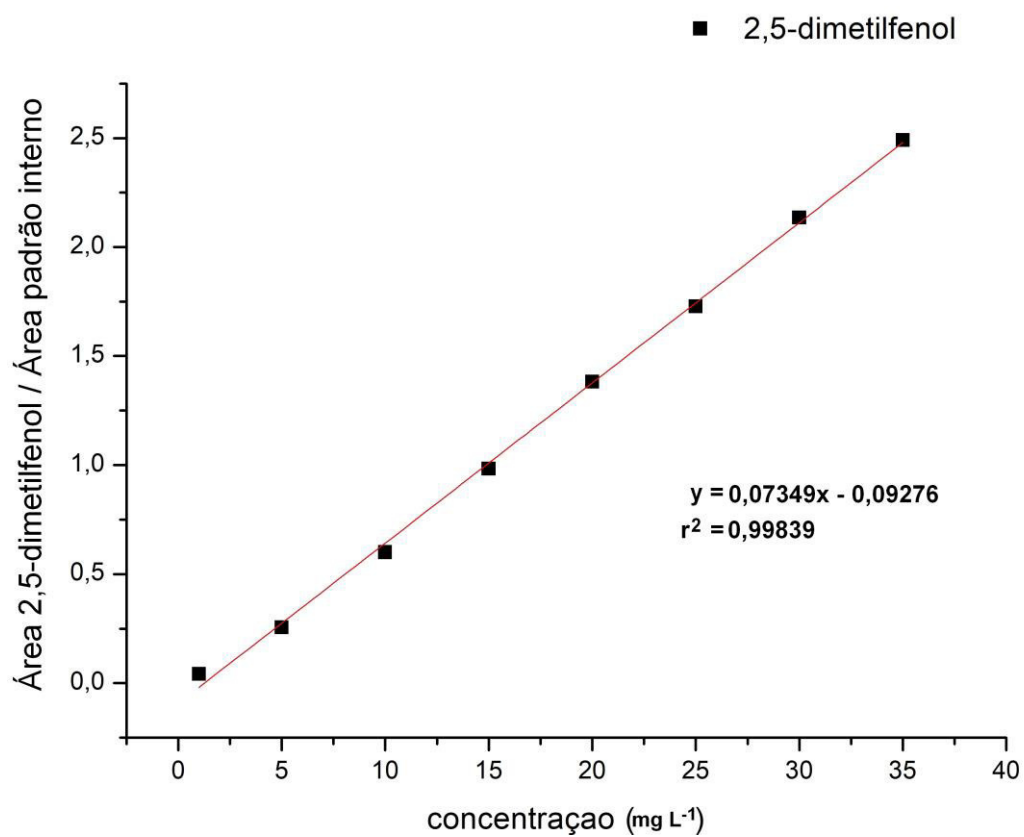
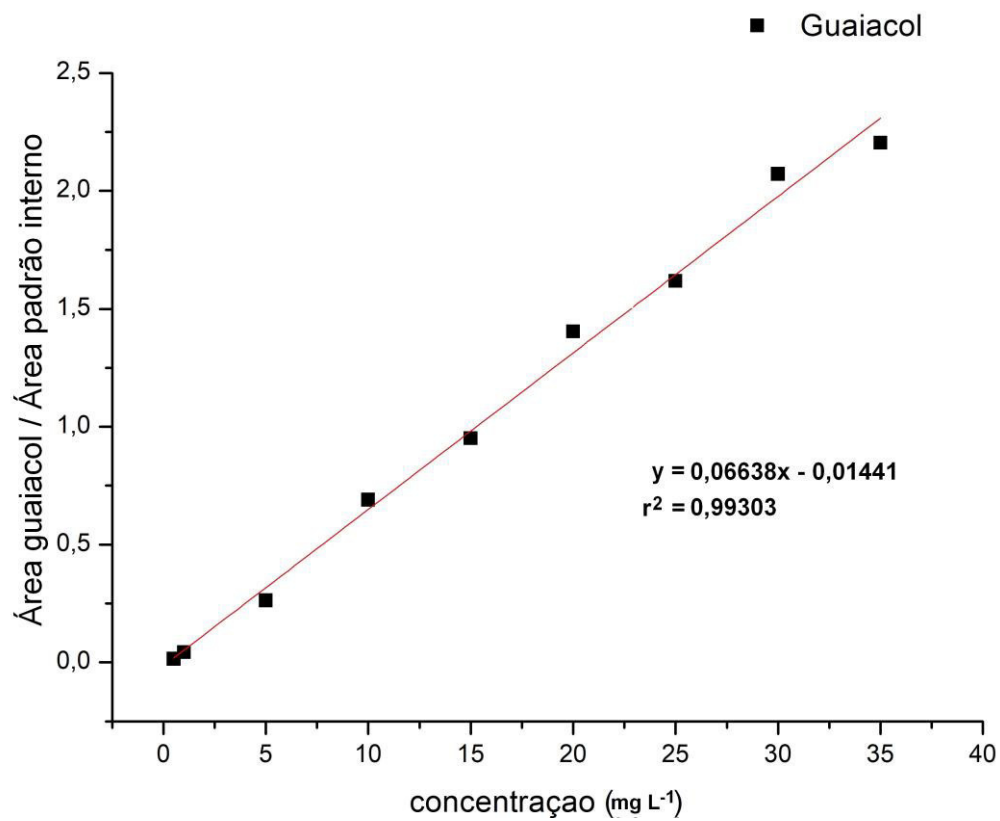
- [221] Maher, K. D.; Bressler, D. C. Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (12), 2351–2368.
- [222] Şensöz, S.; Angın, D.; Yorgun, S. Influence of Particle Size on the Pyrolysis of Rapeseed (*Brassica Napus* L.): Fuel Properties of Bio-Oil. *Biomass and Bioenergy* **2000**, *19* (4), 271–279.
- [223] Naqvi, S. R.; Uemura, Y.; Yusup, S.; Sugiur, Y.; Nishiyama, N.; Naqvi, M. The Role of Zeolite Structure and Acidity in Catalytic Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors. *Energy Procedia* **2015**, *75*, 793–800.
- [224] Khromova, S. A.; Smirnov, A. A.; Selishcheva, S. A.; Kukushkin, R. G.; Dundich, V. O.; Trusov, L. I.; Yakovlev, V. A. Magnesium-Containing Catalysts for the Decarboxylation of Bio-Oil. *Catal. Ind.* **2013**, *5* (3), 260–268.
- [225] Sanna, A.; Andrésen, J. M. Bio-Oil Deoxygenation by Catalytic Pyrolysis: New Catalysts for the Conversion of Biomass into Densified and Deoxygenated Bio-Oil. *ChemSusChem* **2012**, *5* (10), 1944–1957.

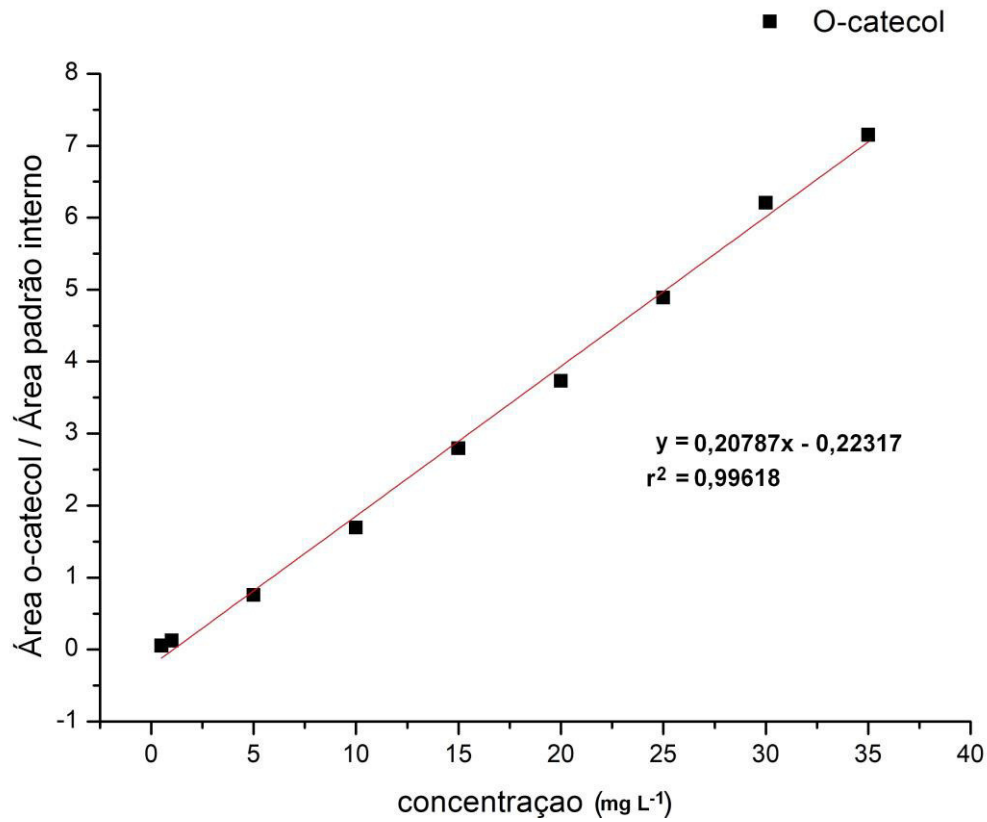
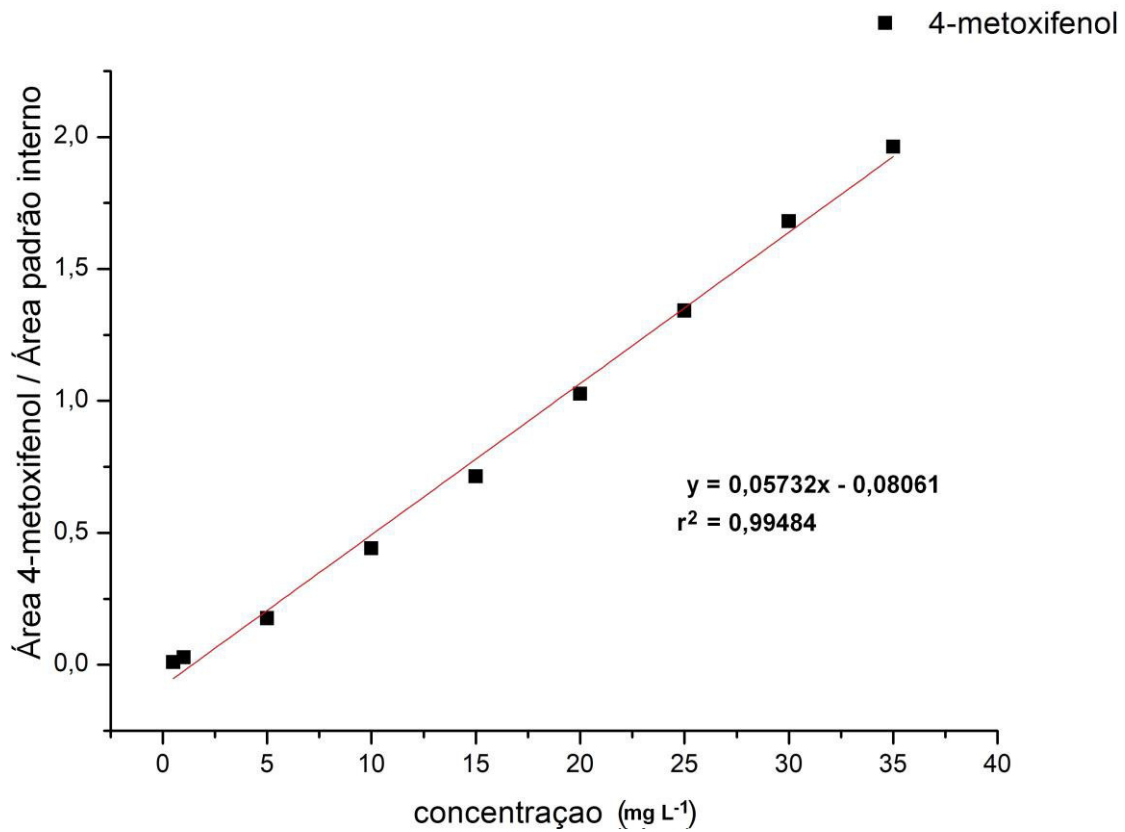
ANEXO A - Curvas de calibração dos padrões utilizados

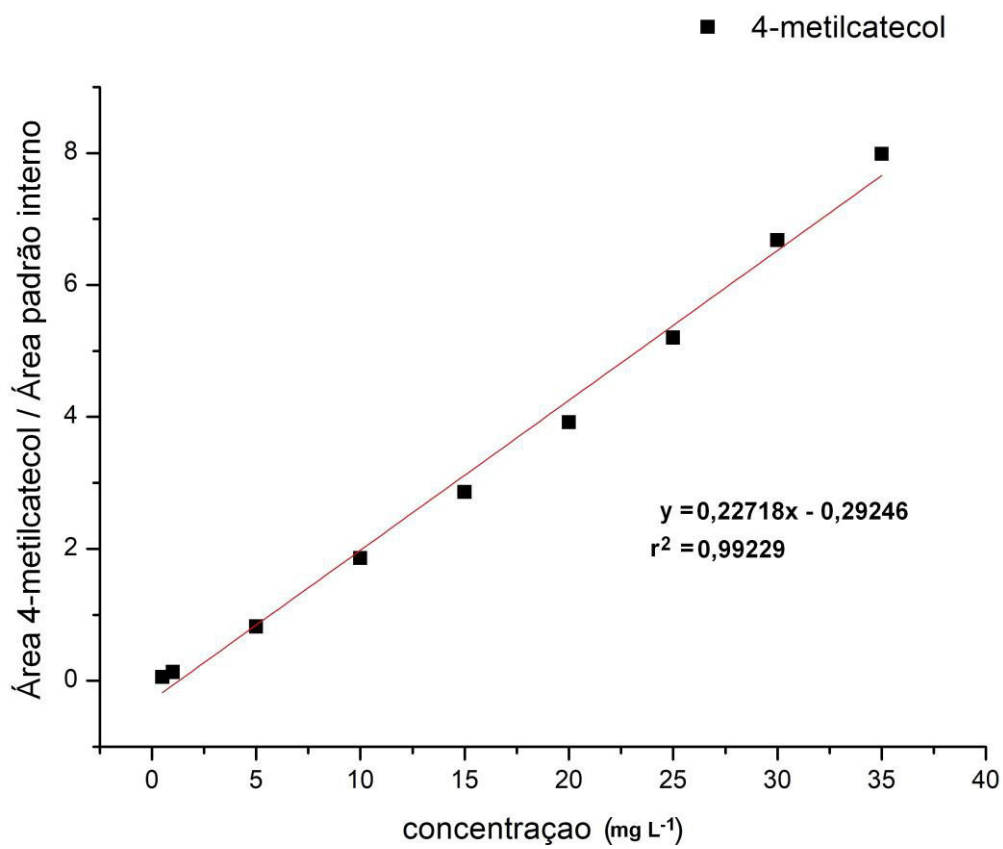
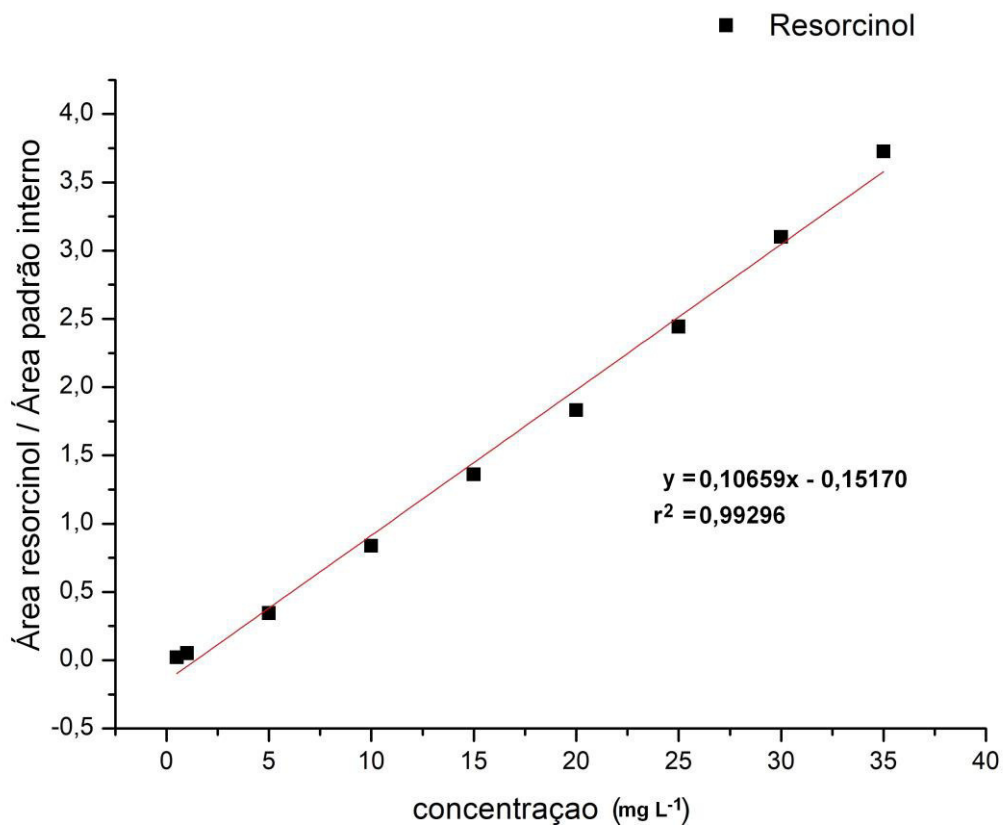


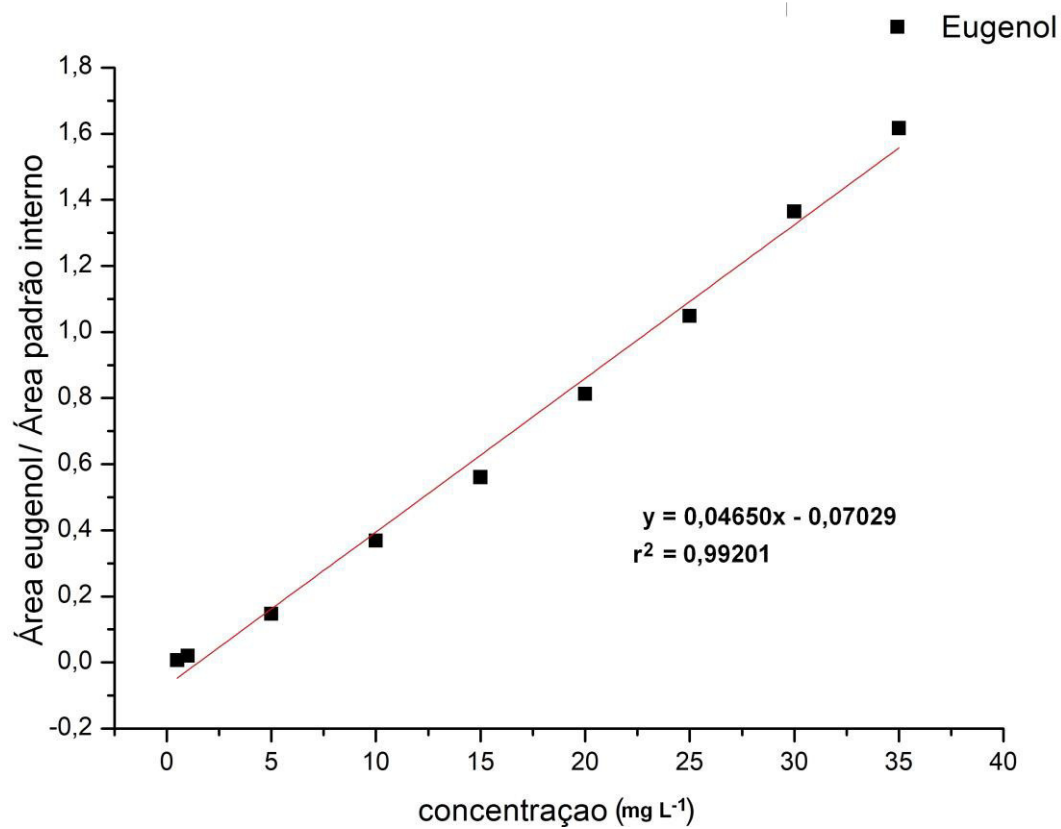
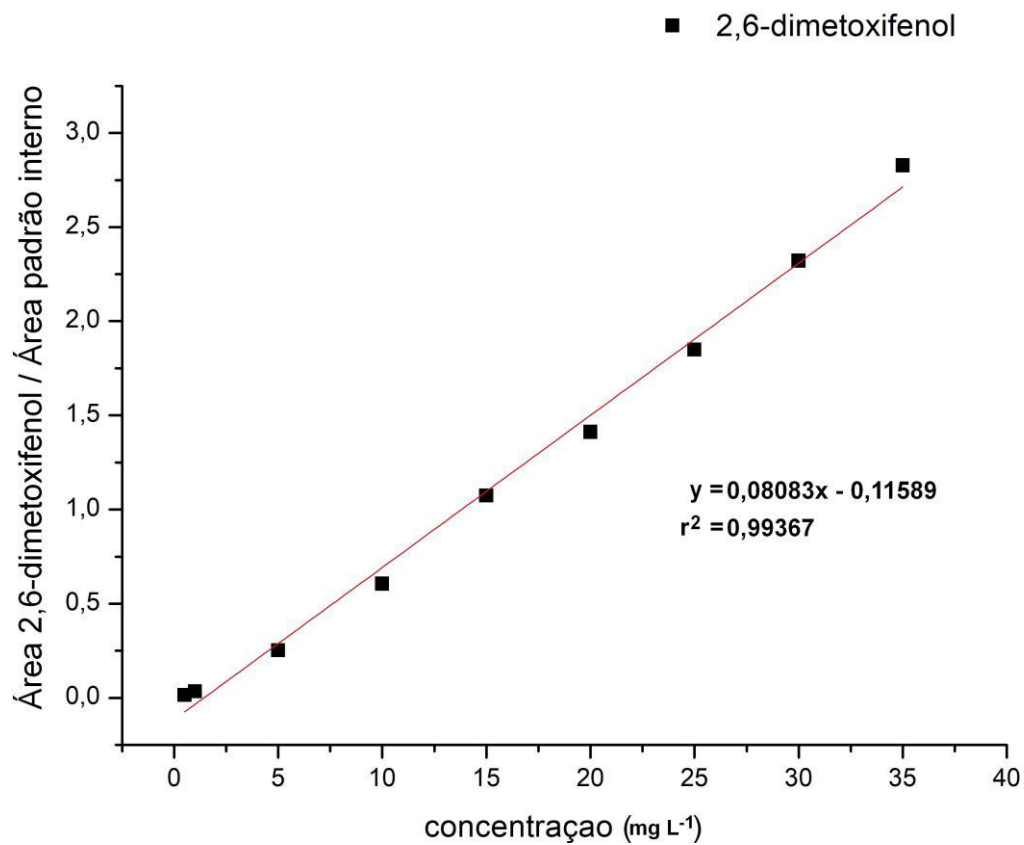


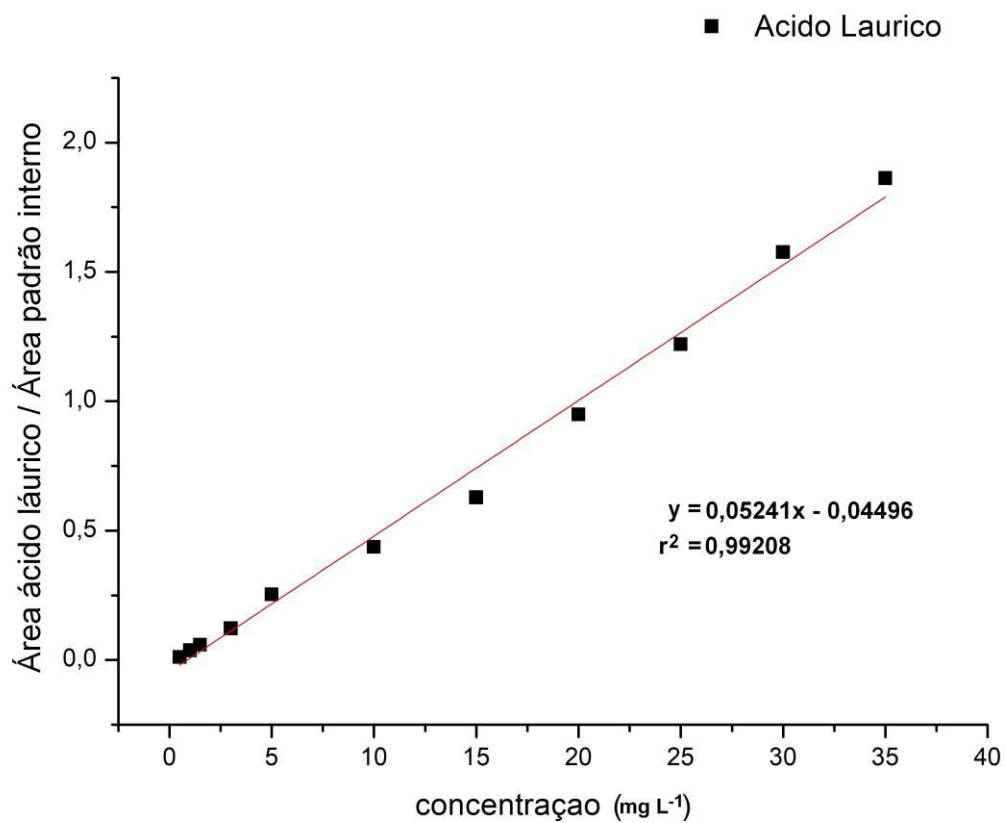
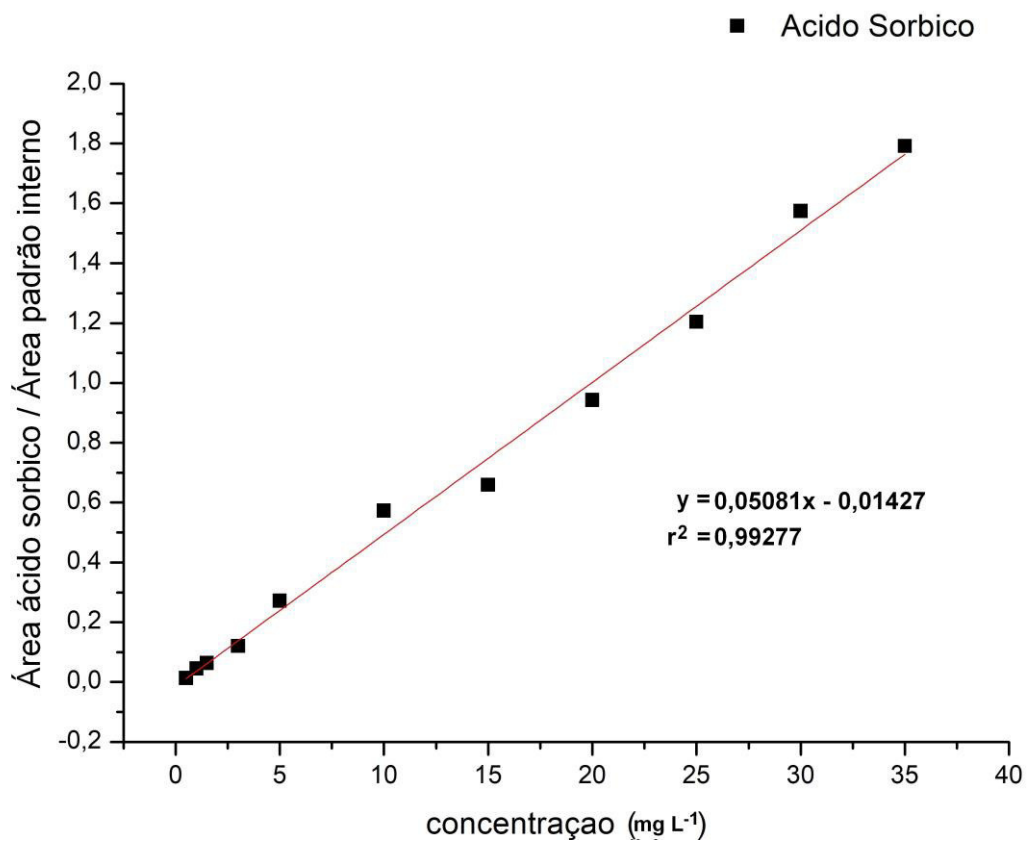


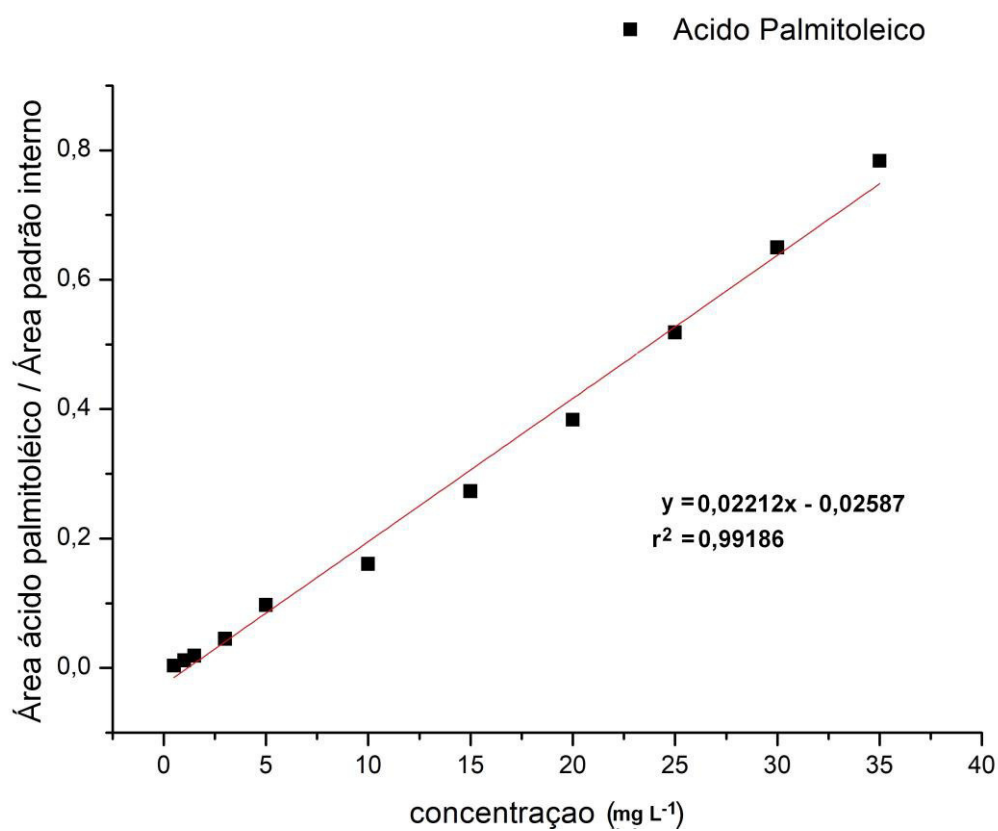
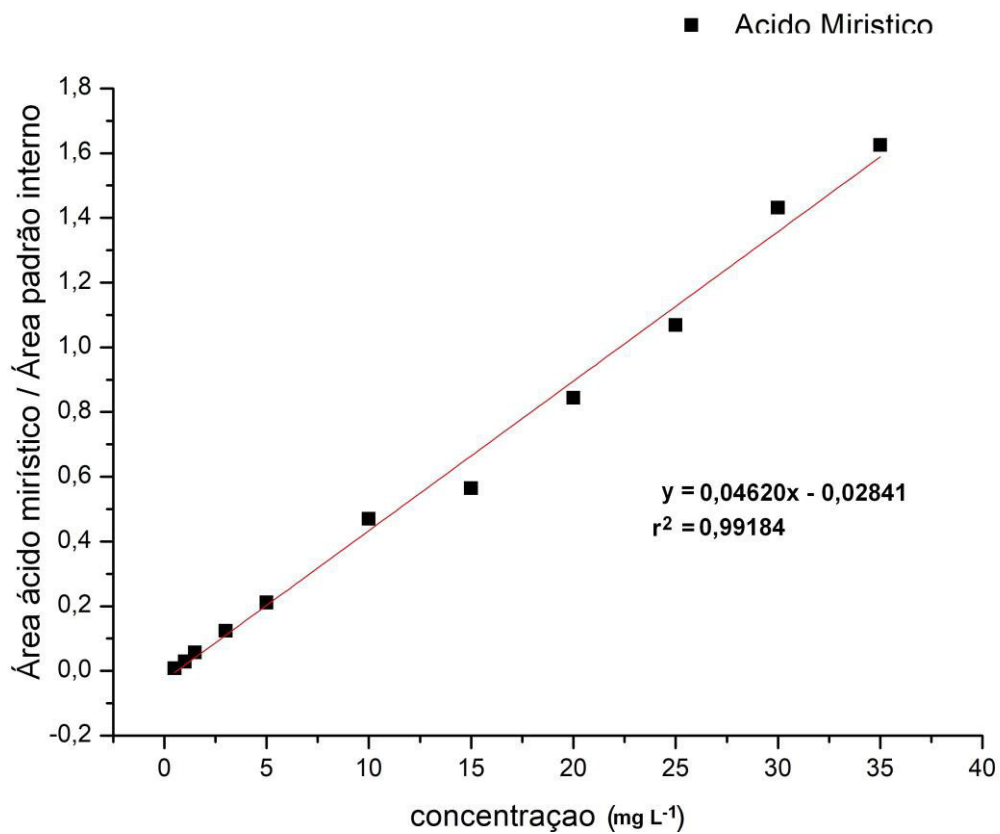


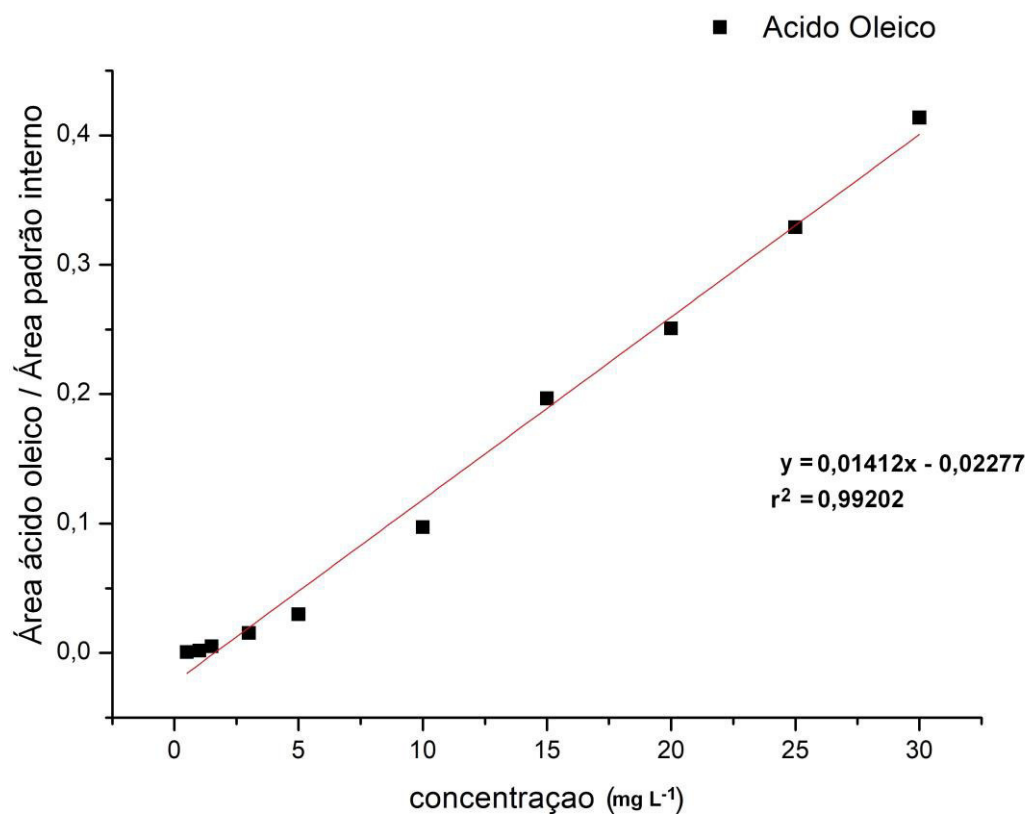
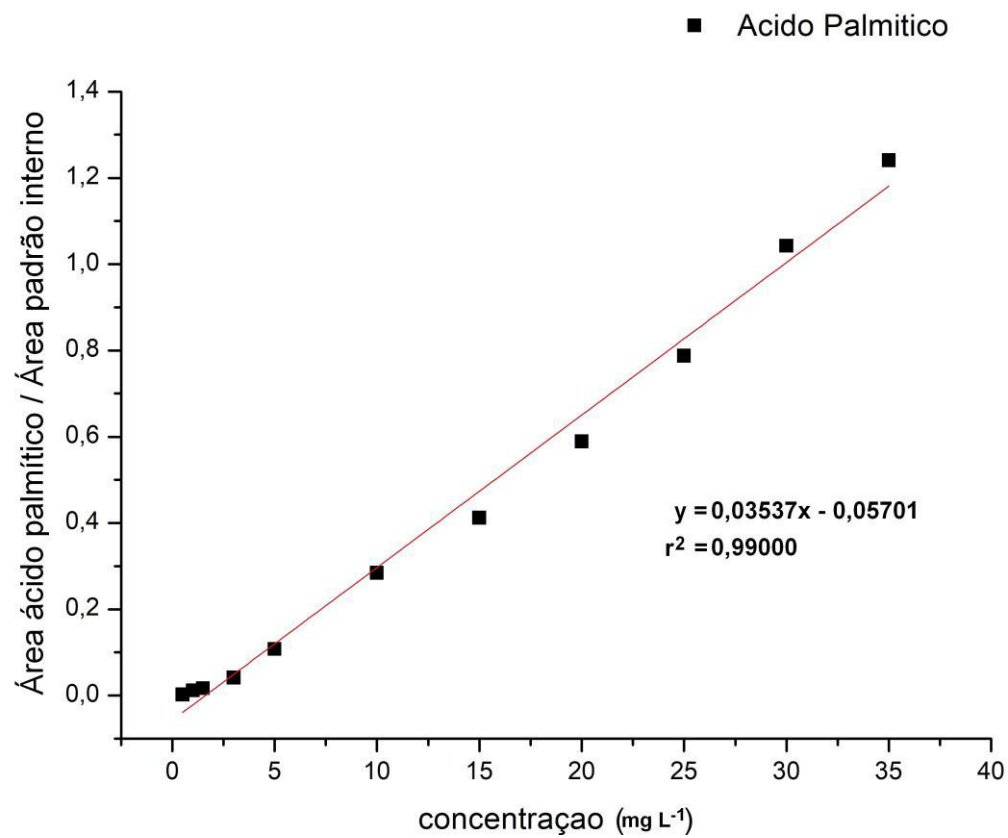


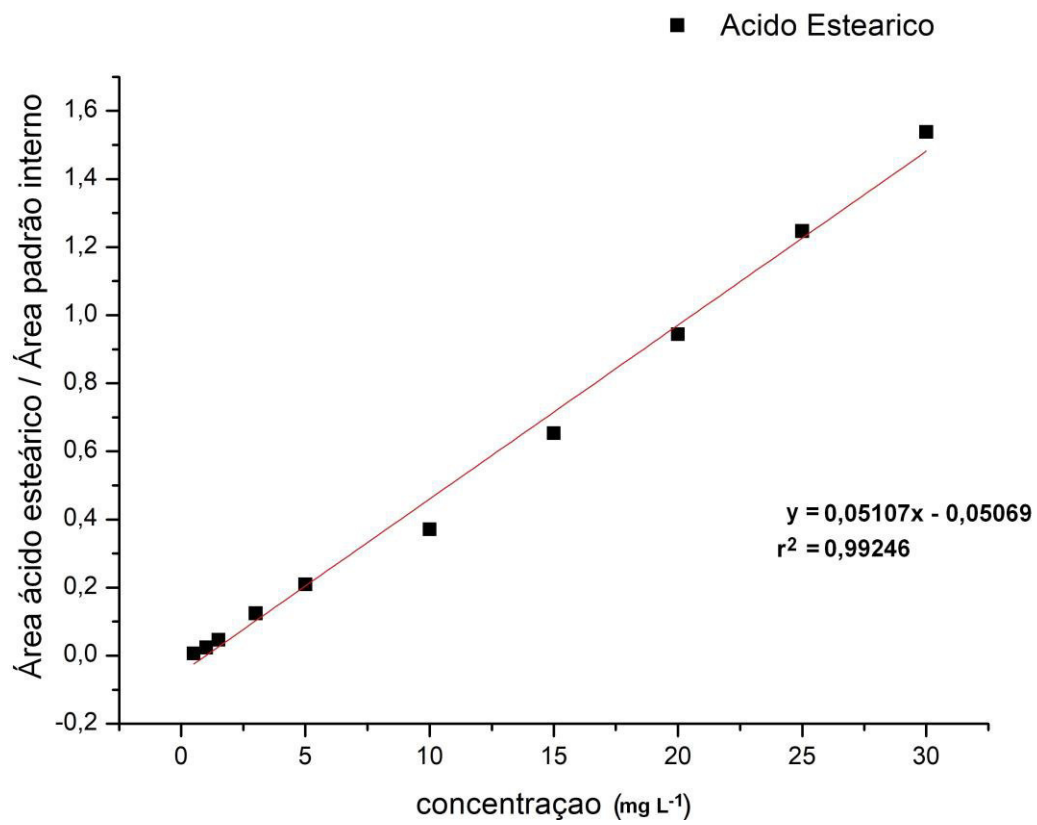




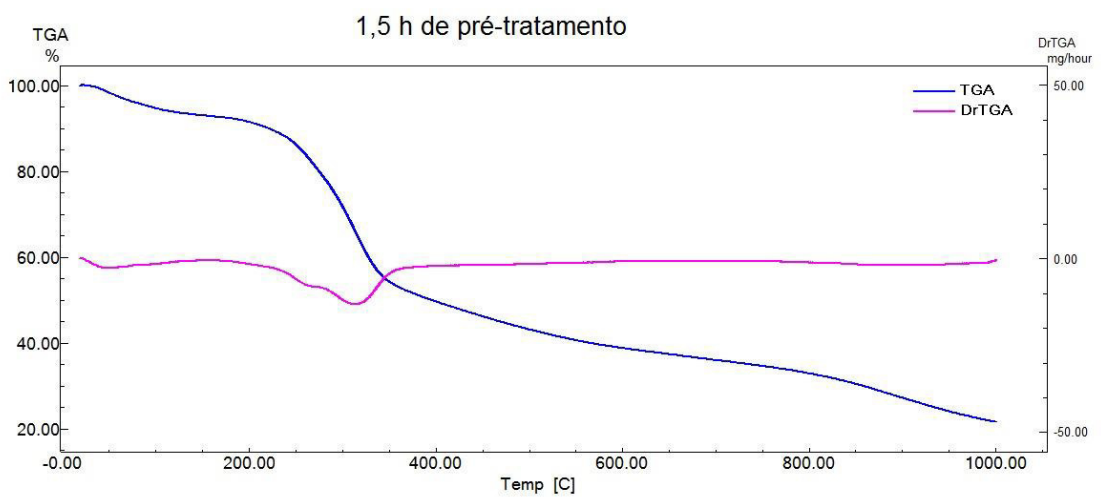
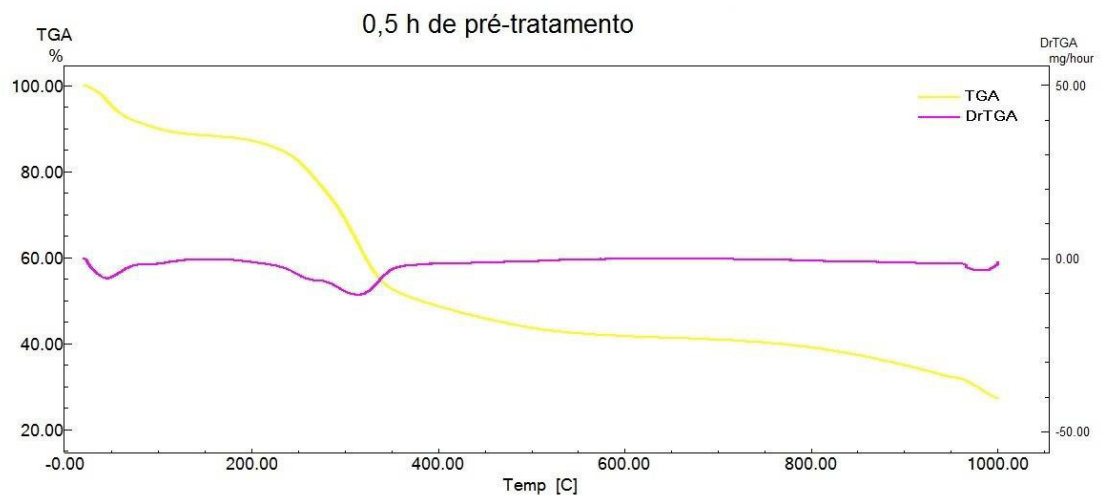
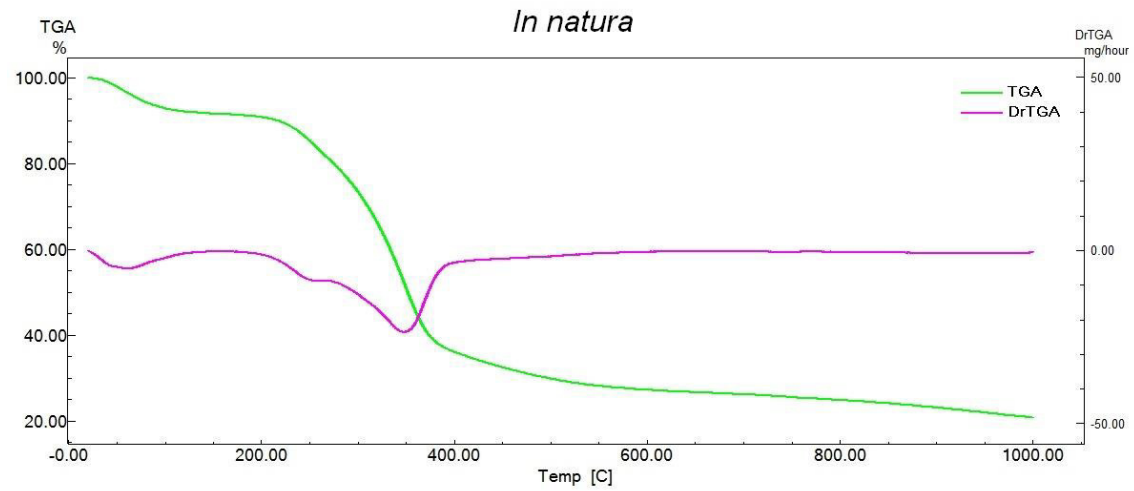




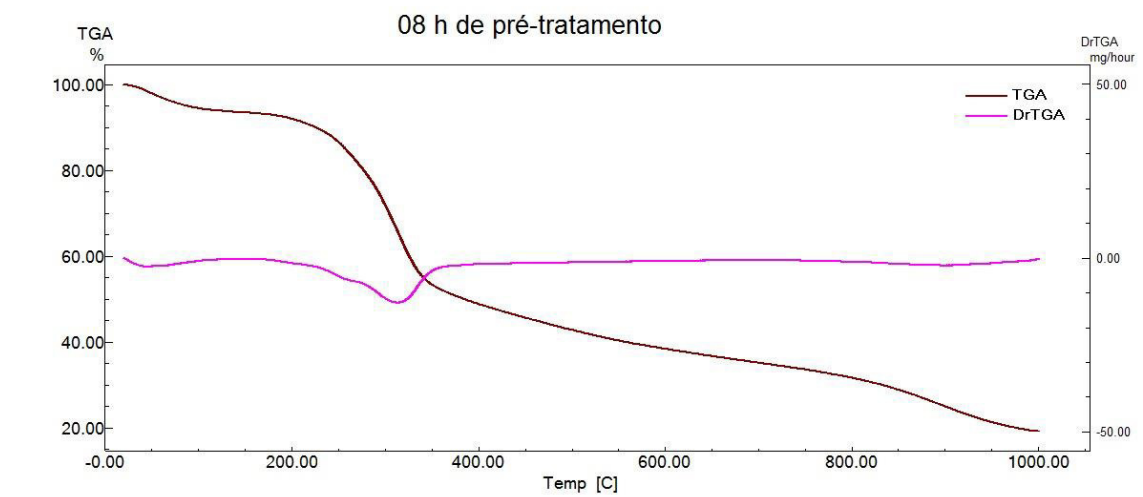
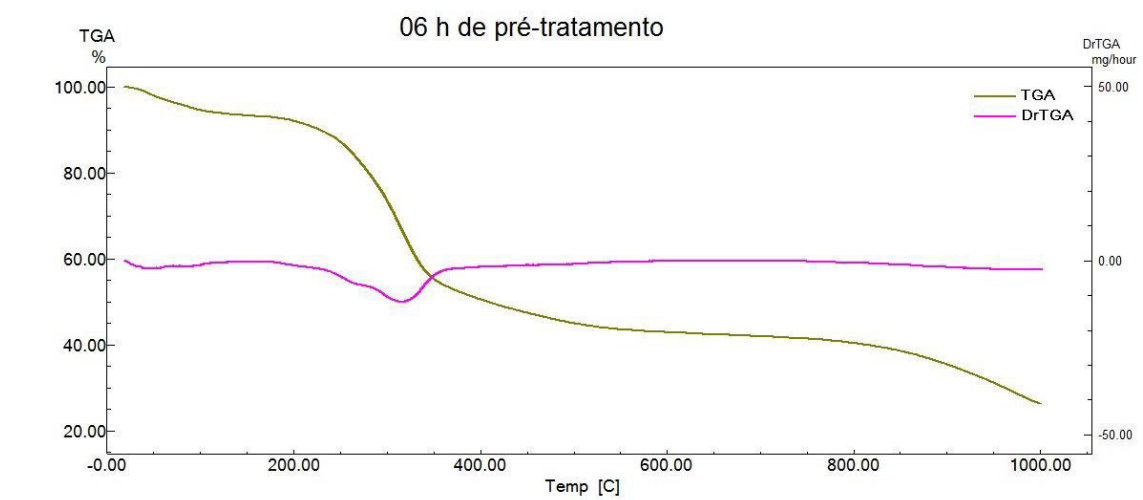
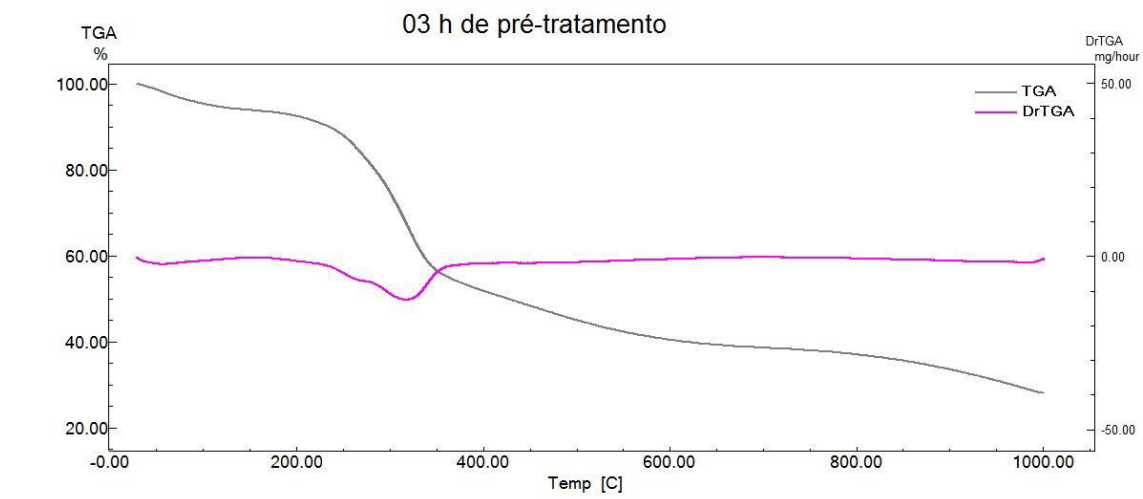




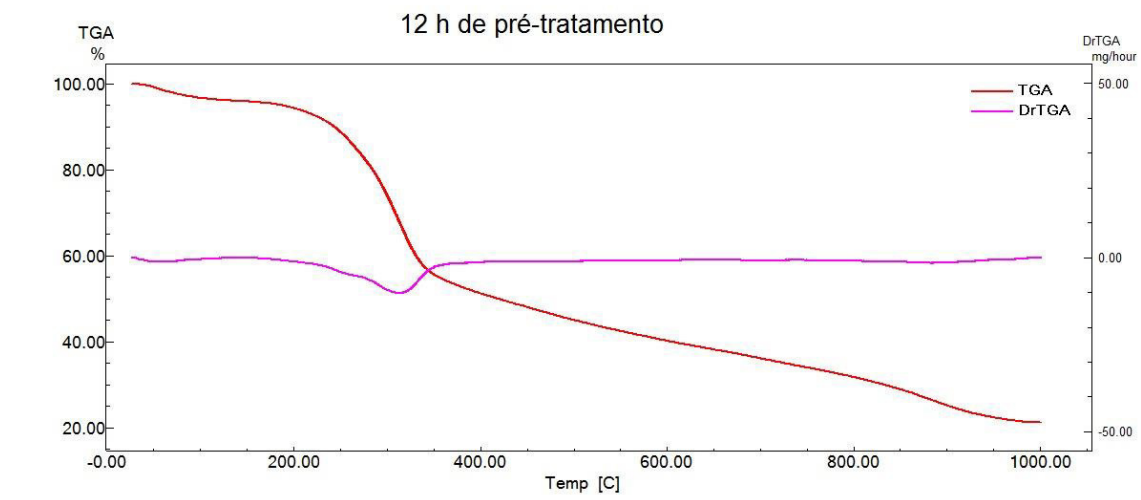
ANEXO B - Curvas termogravimétricas das amostras de biomassa



ANEXOS



ANEXOS



ANEXO C - Concentração dos compostos fenólicos (mg g⁻¹) quantificados nas amostras de bio-óleo.

Composto	In natura	Desvio padrão	In natura +K ₃ PO ₄	Desvio padrão	0,5 h	Desvio padrão	1,5 h	Desvio padrão
Fenol	11,17	0,19	18,32	0,43	23,61	0,58	27,61	0,76
o-Cresol	1,99	0,01	4,35	0,10	6,68	0,06	8,26	0,23
p-Cresol	1,36	0,03	2,31	0,06	3,69	0,08	3,79	0,09
m-Cresol	4,80	0,07	5,39	0,15	6,59	0,12	6,73	0,17
4-Etilfenol	nd	0,00	1,38	0,04	2,68	0,06	2,90	0,10
3,5-Dimetilfenol	nd	0,00	0,88	0,10	1,17	0,05	0,98	0,02
Guaiacol	4,17	0,07	7,13	0,21	8,27	0,12	9,62	0,23
2,5-Dimetilfenol	7,48	0,15	6,85	0,20	11,02	0,13	10,72	0,22
4-Metoxifenol	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00
o-Catecol	9,93	0,19	3,86	0,09	3,56	0,05	2,62	0,06
Resorcinol	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00
4-Metilcatecol	2,78	0,05	1,36	0,03	1,12	0,01	0,68	0,02
2,6-Dimetoxifenol	5,21	0,10	8,43	0,23	9,73	0,12	7,30	0,18
Total	48,91	0,86	60,26	1,44	78,14	1,39	81,21	2,07
Total Hidroxi	22,09	0,54	20,78	0,96	22,69	0,87	20,21	1,23
Total Alquil	26,81	0,31	39,48	0,48	55,45	0,52	61,00	0,83

nd – não detectado

ANEXO C - Concentração dos compostos fenólicos (mg g⁻¹) quantificados nas amostras de bio-óleo.

Composto	03 h	Desvio padrão	06 h	Desvio padrão	08 h	Desvio padrão	12 h	Desvio padrão
Fenol	20,88	0,47	18,30	0,05	22,02	0,43	21,54	0,09
o-Cresol	5,95	0,15	4,82	0,03	6,05	0,08	5,98	0,03
p-Cresol	3,15	0,06	2,46	0,01	3,42	0,07	3,18	0,03
m-Cresol	5,46	0,13	4,57	0,01	5,94	0,09	5,95	0,04
4-Etilfenol	2,17	0,07	1,53	0,01	2,12	0,06	1,99	0,07
3,5-Dimetilfenol	0,92	0,01	0,64	0,02	0,98	0,05	1,00	0,01
Guaiacol	6,69	0,13	6,98	0,01	7,36	0,11	8,16	0,09
2,5-Dimetilfenol	9,47	0,20	7,86	0,03	9,84	0,14	9,86	0,09
4-Metoxifenol	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00
O-catecol	2,70	0,06	2,96	0,00	3,07	0,04	3,93	0,03
Resorcinol	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00	nd	0,00
4-Metilcatecol	0,90	0,03	0,88	0,00	0,88	0,01	1,03	0,00
2,6-Dimetoxifenol	6,02	0,12	7,23	0,05	7,10	0,12	9,11	0,13
Total	64,30	1,40	58,22	0,16	68,78	1,21	71,74	0,60
Total Hidroxi	16,31	0,77	18,05	0,11	18,41	0,70	22,23	0,34
Total Alquil	47,99	0,62	40,18	0,05	50,37	0,51	49,50	0,26

nd – não detectado

ANEXO D - Concentração dos ácidos (mg g⁻¹) quantificados nas amostras de bio-óleo.

Composto	<i>In natura</i>	Desvio padrão	In natura +K ₃ PO ₄	Desvio padrão	0,5 h	Desvio padrão	1,5 h	Desvio padrão
ácido Sórbico	0,05	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
ácido Láurico	0,64	0,06	0,33	0,01	0,19	0,02	0,13	0,02
ácido Mirístico	0,67	0,03	0,35	0,02	0,28	0,01	0,28	0,01
ácido Palmitoléico	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ácido Palmítico	5,53	0,11	3,43	0,09	4,28	0,05	4,12	0,13
ácido Linoleico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ácido Oleico	0,78	0,09	0,63	0,04	0,90	0,04	0,71	0,04
ácido Esteárico	2,16	0,02	1,55	0,05	1,84	0,02	1,79	0,01
Total	10,54	0,29	6,66	0,13	8,13	0,07	7,46	0,12

Composto	03 h	Desvio padrão	06 h	Desvio padrão	08 h	Desvio padrão	12 h	Desvio padrão
ácido Sórbico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ácido Láurico	0,16	0,01	0,11	0,06	0,16	0,02	0,23	0,02
ácido Mirístico	0,34	0,01	0,43	0,05	0,40	0,03	0,60	0,04
ácido Palmitoléico	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ácido Palmítico	4,31	0,53	4,59	0,07	4,43	0,11	5,49	0,03
ácido Linoleico	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ácido Oleico	0,71	0,10	0,69	0,11	1,38	0,00	0,89	0,00
ácido Esteárico	1,56	0,19	1,81	0,07	1,79	0,12	2,06	0,01
Total	7,46	1,00	8,12	0,47	8,51	0,04	9,73	0,13

nd – não detectado